



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202000928 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：108120753

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 14 日

(51)Int. Cl. : **C22B3/26 (2006.01)** **C22B59/00 (2006.01)**
B01D11/04 (2006.01) **C01G99/00 (2010.01)**

(30)優先權：2018/06/15 英國 1809817.8

(71)申請人：英商瑟倫科技有限公司 (英國) SEREN TECHNOLOGIES LIMITED (GB)
英國(72)發明人：諾克曼 彼得 NOCKEMANN, PETER (GB)；布洛里 唐納賈 BROLLY,
DONNACHA (GB)；布萊德里 伊納 BRADLEY, ENA (GB)；蒙寇特 艾道恩
MCCOURT, EADAOIN (GB)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：5 共 74 頁

(54)名稱

稀土金屬氧化物之製備技術

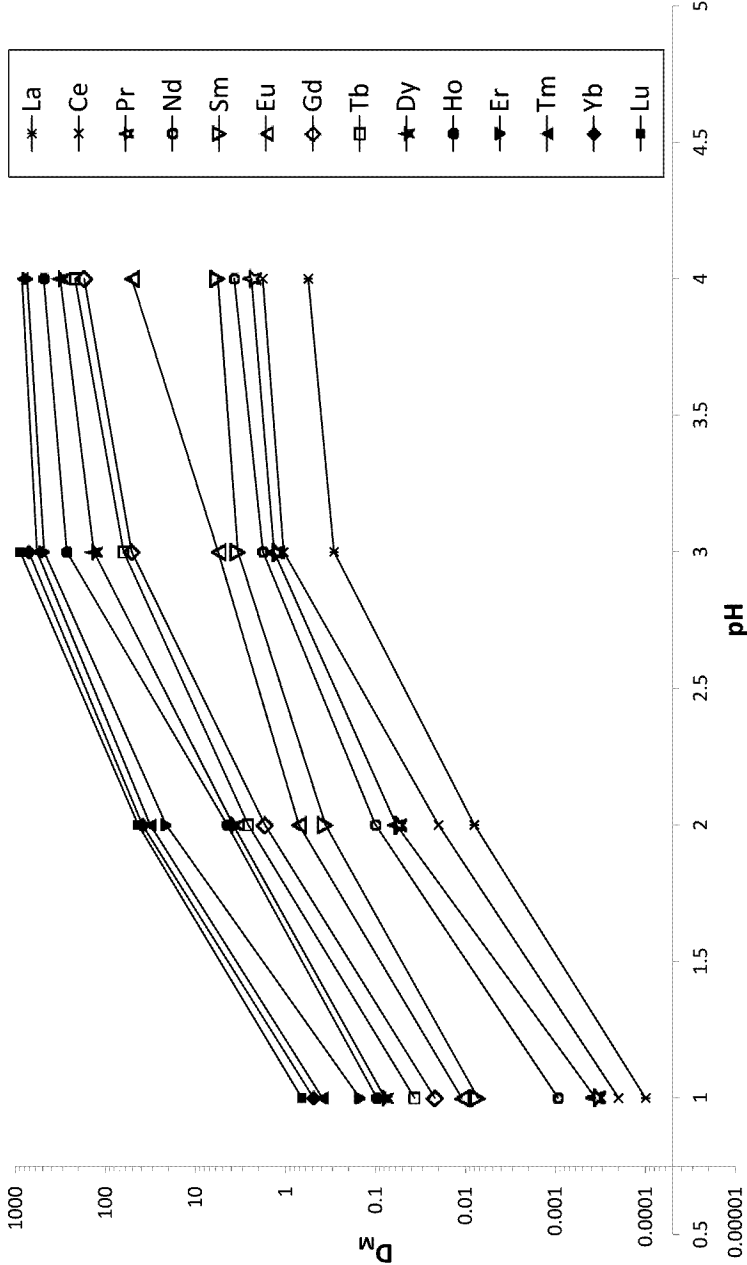
(57)摘要

一種用於從一或多種稀土金屬之混合物中萃取稀土金屬之方法，該方法包含使該稀土金屬之酸性溶液與包含離子液體之組成物接觸，以形成一水相及該稀土金屬已被選擇地萃入其中之一非水相；從該非水相中回收該稀土金屬；及將該回收的稀土金屬加工成稀土金屬氧化物。

A method for extracting a rare earth metal from a mixture of one or more rare earth metals, said method comprising contacting an acidic solution of the rare earth metal with a composition which comprises an ionic liquid to form an aqueous phase and a non-aqueous phase into which the rare earth metal has been selectively extracted; recovering the rare earth metal from the non-aqueous phase; and processing the recovered rare earth metal into a rare earth metal oxide.

指定代表圖：

【圖 1】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

稀土金屬氧化物之製備技術

【英文發明名稱】

RARE EARTH METAL OXIDE PREPARATION

【技術領域】

【0001】發明領域

本發明有關稀土金屬氧化物之製備。特別是，本發明有關使用其中使用特別設計的離子液體來萃取及分離稀土金屬之方法，製備稀土金屬氧化物。

【先前技術】

【0002】發明背景

稀土金屬，其包括鐳系元素(La至Lu)、Y及Sc，具有獨特的物化特性，使得其等成為許多高科技產品及環境科技如風車、LCD/LED顯示器、磷光體、磁驅動器(硬碟)及其它之關鍵組份。此等應用需要持續不斷的供應高純度稀土金屬給產業，目前是經由開採及加工此等金屬之天然礦石達到此需求。然而，令人關切的是，對此等金屬倍數增長的需求在未來幾年將超過供應，因此，探索此等有價值的金屬之其它次要來源變得具有吸引力。一此來源是從報廢產品及生產製造廢材回收稀土金屬(通常稱作“城市採礦”)，其雖然十分具挑戰性，但可能可以持續的供給稀土金屬。城市採礦最重要的要求之一，是開發具成本效益且能夠選擇及有效的使稀土金屬彼此分離(族內分離)以產生

高純度稀土金屬之強大的分離製程/技術。

【0003】近五十年期間已開發出各種製程，諸如液-液萃取(如，Rhône-Poulenc製程)、離子交換及沉澱。在各種可用技術中，液-液萃取由於其可擴縮性、適應性和可回收再利用性，被認為是最適合的商業製程。另外，目前所使用的液-液萃取製程使用商業有機磷萃取劑，其對個別稀土金屬不具專一選擇性，從而導致需要許多的階段來使稀土金屬彼此分離(見表1)。此外，通常需要額外的加工步驟來回收高純度的稀土金屬。此等因素導致加工成本增加許多，從而對消費產品之總成本構成壓力。且，大部分用於分離稀土金屬的方法需使用有機溶劑，其等由於毒性、揮發性及可燃性而被視為不環保。

【0004】表1中比較了一些目前可用於族內分離稀土金屬(如，分離鐳與釷)之工業液-液萃取製程。

【0005】個別稀土金屬對之分離因數，以稀土金屬之分配率(D_M)的比值表示，其中個別稀土金屬之分配率，測定為其在非水相中相對於在水相中之濃度比值，即 $D_M = [M]_{\text{非水相}} / [M]_{\text{水相}}$ 。例如，鐳相對於釷之分離因數 $= D_{Dy} / D_{Nd}$ 。

【0006】表1：常用的REM萃取劑之分離因數的比較。

液-液萃取	主要組份	分離因數	參考文獻
HDEHP製程	雙-(2-乙己基)-磷酸	41.5 (Dy/Nd)	C. K. Gupta, N. Krishnamurthy, Extractive Metallurgy of Rare Earths, CRC, New

			York, 2005, pp. 1-484.
Cyanex 272 製程	雙-(2,4,4-三甲戊基)次膦酸	1.36 (Dy/Nd)	B. Swain, E.O. Otu, Separation and Purification Technology, 83, (2011), 82-90
Cyanex 302 方法	雙-(2,4,4-三甲戊基)-單硫代次膦酸	239.3 (Dy/Nd)	M. Yuan, A. Luo, D. Li, Acta Metall. Sin. 1995, 8, 10-14.
增效劑製程	2-乙己基膦酸單-(2-乙己基)酯；次-壬基苯氧基乙酸	1.17 (Dy/Nd)	N. Song, S. Tong, W. Liu, Q.Jia, W.Zhoua and W.Liaob, J. Chem. Technol. Biotechnol., 2009, 84, 1798-1802.

【0007】另一個最常用的有機磷萃取劑，P507 (2-乙己基磷酸單(2-乙己基)酯)，亦提供低分離因數，對重稀土金屬之選擇性一般低於對輕稀土金屬(如，Tm/Er (3.34)、Yb/Tm (3.56)及Lu/Yb (1.78))。許多常用的稀土金屬萃取劑如P507之另一顯著的缺點是，即使在較高的酸度下，其仍很難完全地反萃出重稀土金屬，特別是Tm(III)、Yb(III)及(III)。對稀土金屬具低選擇性會產生太多需要有效分離的階段，稀土金屬之低萃取率需要使用較高濃度的萃取劑。有機磷萃取劑之生產亦需要從有害的起始材料開始之複雜的合成過程，且此等萃取劑之安定性及回收再利用性受限。萃取劑的乳化及浸出被視為另一常見的問題。

【0008】Fryxell et al.報告用於分離鐳系元素之附著於二氧化矽載體之螯合二醯胺萃取劑(Inorganic Chemistry Communications, 2011, 14, 971-974)。然而，

此系統不能在酸性條件($\text{pH} < 5$)下萃取稀土金屬，且關鍵是顯示出非常低的吸收及稀土金屬間之分離因數。

【0009】離子液體亦被用作稀土金屬之可能的萃取劑。Binnemans et al.報告用質子化甜菜鹼(betainium)雙(三氟甲基磺醯基)鹽亞胺離子液體，從過渡金屬化合物之混合物中萃取出Nd與Dy或Y與Eu (Green Chemistry, 2015, 17, 2150-2163; Green Chemistry, 2015, 17, 856-868)。然而，此系統無法選擇性地進行稀土金屬間之族內分離。

【0010】Chai et al.報告使用基於2-乙己基磷酸單(2-乙己基)酯(P507)與三辛基甲基銨陽離子的離子液體，來分離稀土金屬 (Hydrometallurgy, 2015, 157(C), 256-260)。在此案例中，僅觀察到低分配因數及分離因數，指出缺少萃取率及選擇性。此外，在從離子液體回收稀土金屬期間，加入的酸會分解酸-鹼對離子液體，其之後必須經由置換再生。

【0011】Schelter et al.報告有關Nd與Dy的分離，其中使用三足氮氧化物配位基，形成在苯中具有不同溶解度的Nd與Dy錯合物，從而藉由沉澱達成分離。然而，沉澱不被認為是商業上可行的製程，此外，該製程需使用特定的稀土金屬前驅物及惰性無水環境，這對於商業規模來說是非常不切實際的。

【0012】此製程亦仰賴使用苯來達到高分離率，這是很毒的溶劑。

【0013】因此，需要開發能提高分離選擇性及萃取率，同時使環境污染減至最小之有效的製程。

【0014】此外，一旦分離出稀土金屬，就需要以適合貯存、運輸及使用之形式提供。據此，亦需要開發可提高分離選擇性及萃取率，同時亦提供有用形式之稀土金屬之製程。

【發明內容】

【0015】發明概要

已發現，比起使用不同萃取劑之已知方法，使用具有包含特定特徵之陽離子的離子液體，可以較高的選擇性及萃取率萃取稀土金屬並使稀土金屬彼此分離。當該方法使用離子液體時，該萃取劑還可提供較低的揮發性及可燃性，可能產生更安全和更環保的稀土金屬萃取。

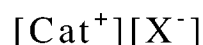
【0016】因此，在第一態樣中，本發明提供一種用於從一或多種稀土金屬之混合物中萃取稀土金屬之方法，該方法包含：

使該稀土金屬之酸性溶液與包含離子液體之組成物接觸，形成一水相及該稀土金屬已被選擇地萃入其中之一非水相，

從該非水相中回收該稀土金屬，及

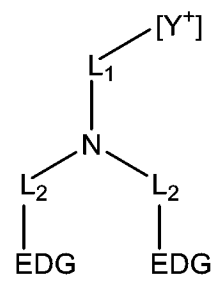
將該回收的稀土金屬加工成稀土金屬氧化物，

其中該離子液體具有下式：



其中：

[Cat⁺]代表具有以下結構之陽離子物種：



其中：[Y⁺]包含選自下列之基團：銨、苯并咪唑鎓 (benzimidazolium)、苯并呋喃鎓 (benzofuranium)、苯并噻吩鎓 (benzothiophenium)、苯并三唑鎓 (benzotriazolium)、硼雜環戊烯鎓 (borolium)、吡啶鎓 (cinnolinium)、二氮雜二環癸烯鎓 (diazabicyclodecenium)、二氮雜二環壬烯鎓 (diazabicyclononenium)、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷鎓 (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium)、二氮雜二環十一碳烯鎓 (diazabicyclo-undecenium)、二噻唑鎓 (dithiazolium)、呋喃鎓 (furanium)、胍鎓 (guanidinium)、咪唑鎓 (imidazolium)、吲唑鎓 (indazolium)、二氫吲哚鎓 (indolinium)、吲哚鎓 (indolium)、哌啶鎓 (morpholinium)、氧硼雜環戊烯鎓 (oxaborolium)、氧磷雜環戊烯鎓 (oxaphospholium)、噁唑鎓 (oxazinium)、噁唑鎓 (oxazolium)、異噁唑鎓 (iso-oxazolium)、噁噻唑鎓 (oxothiazolium)、磷雜環戊烯鎓 (phospholium)、磷、酞吡鎓 (phthalazinium)、哌吡鎓 (piperazinium)、哌啶鎓 (piperidinium)、吡喃鎓 (pyranium)、吡吡鎓 (pyrazinium)、吡唑鎓 (pyrazolium)、

嗒 咩 鎘(pyridazinium)、吡 啶 鎘(pyridinium)、嘓 啶 鎘(pyrimidinium)、吡 咯 烷 鎘(pyrrolidinium)、吡 咯 鎘(pyrrolium)、喹 啉 鎘(quinazolinium)、喹 啉 鎘(quinolinium)、異 喹 啉 鎘(iso-quinolinium)、喹 啉 鎘(quinoxalinium)、奎 寧 環 鎘(quinuclidinium)、硒 啉 鎘(selenazolinium)、鎘、四 啉 鎘(tetrazolinium)、噻 二 啉 鎘(thiadiazolinium)、異 噻 二 啉 鎘(iso-thiadiazolinium)、噻 咩 鎘(thiazinium)、噻 啉 鎘(thiazolinium)、異 噻 啉 鎘(iso-thiazolinium)、噻 吩 鎘(thiophenium)、硫 脲 鎘(thiuronium)、三 咩 鎘(triazinium)、三 啉 鎘(triazolinium)、異 三 啉 鎘(iso-triazolinium)及 脲 鎘(uronium)基 團；

各EDG代表一推電子基團；及

L_1 代表選自 C_{1-10} 烷二基、 C_{2-10} 烯二基、 C_{1-10} 二烷基醚及 C_{1-10} 二烷基酮基團之連接基團；

各 L_2 代表獨立地選自 C_{1-2} 烷二基、 C_2 烯二基、 C_{1-2} 二烷基醚及 C_{1-2} 二烷基酮基團之連接基團；及

$[X^-]$ 代表陰離子物種。

【0017】 本文中所使用的術語“離子液體”，意指能夠經由將鹽熔化而產生且當如此產生時僅由離子構成之液體。離子液體可由包含一種陽離子及一種陰離子之同質物質形成，或其可由超過一種陽離子和/或超過一種陰離子構成。因此，離子液體可由超過一種陽離子及一種陰離子構成。離子液體可進一步由一種陽離子及超過一種陰離子構成。又進一步，離子液體可由超過一種陽離子及超過一種

陰離子構成。

【0018】術語“離子液體”包括具有均高熔點之化合物及具有低熔點之化合物，如室溫或低於室溫。因此，許多離子液體具有低於 200°C ，特別是低於 100°C 、室溫附近(15 至 30°C)或甚至低於 0°C 之熔點。具有熔點低於約 30°C 之離子液體一般稱作“室溫離子液體”，通常是從具有含氮雜環陽離子之有機鹽類衍生而來。在室溫離子液體中，陽離子及陰離子之結構阻止有序結晶結構的形成，因此該鹽在室溫下是液態的。

【0019】離子液體最廣為人知的是作為溶劑。許多離子液體已顯示出具有可忽略蒸氣壓、溫度安定性、低可燃性及可回收再利用性。由於可獲得大量的陰離子/陽離子之組合，所以能夠微調離子液體之物理特性(如，熔點、密度、黏度及與水或有機溶劑之可溶混性)，以便符合特別應用之要求。

【0020】通常，當從如礦石或廢材之來源萃取稀土金屬時，所產生的產物是溶解於酸性水溶液中之稀土金屬的混合物。在根據本發明之方法中，可直接從含水酸性進料中選擇性地萃取出稀土金屬，萃取前不需對該進料施予大量的加工。

【0021】可理解的是，為了在與該酸性溶液接觸時形成水相及非水相，該包含離子液體之組成物應具有足夠的疏水性，以便使該水相與該組成物之間發生相分離。

【0022】經由使用包含本文所定義的離子液體之組

成物，令人驚訝地發現，在從酸性溶液中萃取稀土金屬時，可獲得提高的選擇性及萃取率。高萃取率(由分配率表示)與選擇性(由分離因數表示)之結合，是商業有效分離製程之關鍵，因為可在不犧牲純度之情況下，減少產生產物時所必須的分離階段數。例如，根據本發明之方法，可在單次接觸下，以超過1000：1之選擇性(分離因數)分離鎢與釹之混合物。此比表1中報告的已知系統大幅增加。

【0023】不欲受任何特定理論之約束，但一般認為離子液體中中心氮供體原子的存在，允許因鑷系收縮導致的離子半徑不同，而對不同的稀土金屬產生不同的結合強度。如此，某些稀土金屬會優先被疏水性離子液體萃取劑結合，產生有效的稀土金屬族內分離。據信，此可變氮結合作為離子液體的一部分之排列，提供了本文所述之特別有效的稀土金屬萃取。雖係如此，應可理解，包含氮供體之離子液體雖然可區分不同的稀土金屬，但為了提供足夠的萃取率，必須具有額外附加的推電子基團。

【0024】該稀土金屬一旦被萃入該離子液體中，則可從該非水相中回收該稀土金屬。此回收可使用任何適合的方式進行，然而較佳的是用酸性反萃溶液反萃，從該非水相中回收該稀土金屬。此獲得包含該回收的稀土金屬之酸性反萃溶液。

【0025】可以理解的是，該酸性反萃溶液可為任何能使稀土金屬從離子液體中釋出之酸性溶液。在大部分的實施例中，該酸性反萃溶液為酸性反萃水溶液，且在與離子

液體接觸時，該酸大部分保留在水相中。較佳地，該酸性反萃溶液包含鹽酸或硝酸水溶液。

【0026】稀土金屬之反萃可以任何適合的方式進行。較佳地，使離子液體與酸性反萃溶液接觸，進行2或更多個反萃周期，以完全地反萃出該稀土金屬，更佳地使用2或3個反萃周期。在一些實施例中，可使用單一次反萃周期。本文所指的“反萃周期”通常包含使該酸性反萃溶液與該組成物接觸，平衡一段時間，例如5至30分鐘，然後分開水相與有機相。第二周期可經由使該組成物與另一實質上無稀土金屬之酸性反萃溶液接觸來進行。

【0027】本文所述有關第一態樣之離子液體萃取劑之一優點是，可在相對高pH下從離子液體中反萃出稀土金屬。此節省了從離子液體中反萃出稀土金屬所需的酸之數量及強度及處理此強酸所需設備相關的成本。此外，可在相對高pH下從離子液體中完全反萃出稀土金屬，至於許多已知的萃取劑如P507，其即使在低pH下，亦很難完全地反萃出重稀土金屬(如，Tm(III)、Yb(III)、Lu(III))。

【0028】因此，該酸性反萃溶液較佳地具有0或更高的pH。在較佳實施例中，該酸性反萃溶液具有1或更低的pH。

【0029】可利用下列，將包含回收的稀土金屬之酸性反萃溶液加工成稀土金屬：

使該包含回收的稀土金屬之酸性反萃溶液與草酸接觸，獲得稀土金屬草酸鹽；及

利用如煅燒，將該稀土金屬草酸鹽轉換成稀土金屬氧化物。

【0030】該包含回收的稀土金屬之酸性反萃溶液與草酸較佳地在室溫下接觸，如在15至30°C之溫度下。例如，該接觸可在沒有施予加熱或冷卻之情況下進行。

【0031】該接觸較佳地在環境壓力(如，在將近100kPa之壓力)下進行。例如，該接觸可在沒有施予壓力之情況下進行。

【0032】該包含回收的稀土金屬之酸性反萃溶液與該草酸較佳地經由例如攪拌混合。

【0033】該草酸可在足以將該稀土金屬以稀土金屬草酸鹽之形式沉澱下來之數量使用，如與該稀土金屬相比莫耳過量之數量。本發明之方法較佳地包含在將其轉換成其氧化物形式之前，如利用過濾或其它已知的固-液分離技術，分離該酸性反萃溶液與沉澱的稀土金屬。可用如水洗滌該分離的固體。

【0034】可在至少500°C，較佳地至少700°C及更佳地至少900°C之溫度下煅燒該稀土金屬草酸鹽。可在高達1500°C，較佳地高達1300°C及更佳地高達1100°C之溫度下煅燒該稀土金屬草酸鹽。因此，可在500至1500°C，較佳地700至1300°C及更佳地900至1100°C之溫度下煅燒該稀土金屬草酸鹽。

【0035】該煅燒較佳地在環境壓力下(如，在約100kPa之壓力下)進行。例如，該煅燒可在沒有施予壓力

之情況下進行。

【0036】煅燒可在氧環境或空氣中發生。

【0037】選擇性地，可利用電沈積從該非水相中回收該稀土金屬。之後可將該電沈積的稀土金屬加工成稀土金屬氧化物，任擇地先轉換成氫氧化物或硝酸鹽。

【0038】該稀土金屬氧化物通常具有式： M_2O_3 ，其中M是稀土金屬。該稀土金屬氧化物通常是製成粉末形式。

【0039】稀土金屬氧化物形式具有安定的優點，使得稀土金屬除其它事項外能夠被貯存、運輸或使用。例如，可將稀土金屬氧化物進一步加工成氧化物衍生材料。稀土金屬氧化物之一用途是磁鐵。因此，本發明之方法可進一步包含將該稀土金屬氧化物加工成磁鐵。在該稀土金屬之來源亦為磁鐵之實施例中，本發明之方法因此代表一個完全回收再利用之方法。

【0040】在某些情況下，可能需要提供稀土金屬草酸鹽而不是稀土金屬氧化物。因此，本發明可提供一種用於從一或多種稀土金屬之混合物製備稀土金屬草酸鹽之方法，該方法包含：使該稀土金屬之酸性溶液與包含離子液體之組成物接觸(如本文所述的)，形成一水相及該稀土金屬已被選擇地萃入其中之一非水相；從該非水相中回收(如本文所述的)該稀土金屬；及將該回收的稀土金屬加工(如本文所述的)成稀土金屬草酸鹽。

【0041】在較佳實施例中，該方法包含從二或多種稀土金屬之混合物中萃取出稀土金屬。較佳地，該酸性溶液

包含一第一及一第二稀土金屬，且該方法包含：

(a) 優先將該第一稀土金屬分配進入該非水相中，從該非水相中回收該第一稀土金屬及將該回收的第一稀土金屬加工成稀土金屬氧化物。

【0042】可理解的是，該回收及加工步驟較佳地如上文所述。

【0043】較佳地，該方法進一步包含，在步驟(a)中，從該酸性溶液分離出該非水相；及

(b)使排空該第一稀土金屬之酸性溶液與包含離子液體之組成物接觸，及任擇地從其中回收該第二稀土金屬。

【0044】該方法較佳地包含從該非水相中回收該第二稀土金屬及將該回收的第二稀土金屬加工成稀土金屬氧化物。該回收及加工步驟較佳地如上文所述的進行。

【0045】在一些較佳實施例中，在步驟(a)中從該非水相中回收該第一稀土金屬，且回收再利用該非水相並作為步驟(b)中之組成物。

【0046】可理解的是，因為對特定稀土金屬之萃取率(分配因數)會隨著pH而改變，所以較佳的可在不同pH位準下萃取不同的稀土金屬。例如，該酸性溶液在步驟(a)中可具有比在步驟(b)中低的pH。較佳地，該酸性溶液在步驟(a)中具有低於3.5的pH，而該酸性溶液在步驟(b)中具有高於3.5之pH。通常，在一特定pH下會進行2或3個萃取周期。雖然以上實施例描述僅在二種不同的pH值下萃取，但可理解的是，稀土金屬之分離通常是在一系列pH值範圍內

進行，逐漸增加pH及多個萃取步驟。例如，當分離三或更多種稀土金屬時，可在一特定pH範圍內，例如從pH 1至4，進行數個分離步驟。

【0047】從其中萃取出稀土金屬之酸性溶液，可具有任何適合的pH。較佳地在超過1之pH下，更佳地2至4之pH下萃取該稀土金屬。

【0048】該稀土金屬之酸性溶液的pH位準，可以熟悉此技藝之人士所熟知之任何適合的方法調整。例如，可藉由添加酸清除劑，如包括碳酸鈉、碳酸氫鈉、氨、CO₂、胺類或醇類之弱鹼溶液，改變該酸性溶液的pH位準。

【0049】以上實施例是指在不同的pH位準下，直接從稀土金屬之酸性溶液中分離一特定稀土金屬與另一個。然而，可理解的是，可使用任何適合的萃取順序來分離稀土金屬。例如，可在較高pH下，從該酸性溶液中將二或多種稀土金屬同時萃取至非水相中，接著用具有較低pH之酸性溶液逆萃取(back-extraction)該非水相，分離個別的稀土金屬。因此，可使用包含該離子液體之組成物，先從該酸性溶液中萃取出存在該酸性溶液中之全部或僅某些稀土金屬。

【0050】可理解的是，某些稀土金屬對之分離特別重要，因其等同時從有用的廢材中回收。例如，Nd與Dy廣泛用於許多應用如硬碟、MRI掃描器、電動機及發電機之永久磁鐵。La與Eu亦是很重要的配對，因其等常用於燈磷光體，其它磷光體包括Y與Eu (YOX磷光體)；La、Ce與

Tb (LAP磷光體)；Gd、Ce與Tb (CBT磷光體)；及Ce、Tb (CAT磷光體)。

【0051】因此，在較佳實施例中，該第一稀土金屬是鎢，而該第二稀土金屬是釹。在其它較佳實施例中，該第一稀土金屬是銻，而該第二稀土金屬是鐳。在又其它較佳實施例中，該第一稀土金屬是鉍，而該第二稀土金屬是銻。

【0052】該組成物可以任何適合在該水相與非水相之間達到稀土金屬交換之方法及比例與該酸性溶液接觸。

【0053】該組成物較佳地以從0.5：1至2：1，較佳地0.7：1至1.5：1，更佳地0.8：1至1.2：1，例如1：1之體積比添加至該酸性溶液中。雖係如此，可理解的是，該體積比會隨著該酸性溶液與該包含離子液體之組成物之接觸方式而改變。

【0054】較佳地，在使該組成物與稀土金屬之酸性溶液接觸之前，先用具有與該稀土金屬之酸性溶液相同的pH之酸性溶液平衡該組成物。如此，該組成物與該酸性溶液之混合物在萃取期間大致上維持在所需的pH位準下。

【0055】可在任何適合萃取稀土金屬之條件下，使該組成物與該稀土金屬之酸性溶液接觸。

【0056】可理解的是，在使該酸性溶液與該包含離子液體之組成物接觸期間所使用的溫度，可為任何適合的溫度，且可根據該包含離子液體之組成物的黏度而改變。例如，當使用較高黏度的組成物時，可能需要較高的溫度，以便獲得最好的結果。

【0057】在一實施例中，在環境溫度下，即沒有外部加熱或冷卻下，使該酸性溶液與該組成物接觸。儘管如此，但可理解的是，萃取期間溫度可能因該組成物與該酸性溶液之接觸而自然地發生變化。

【0058】可使該組成物與該稀土金屬之酸性溶液接觸任一適合幫助將該稀土金屬萃入非水相之時間長度。較佳地，該時間長度是使達到平衡且稀土金屬在水相與非水相中之比例達到恆定之長度。在較佳實施例中，該方法包含使該稀土金屬之酸性溶液與該組成物接觸1至40分鐘，較佳地5至30分鐘。

【0059】較佳地，該方法包含接觸及物理性混合該稀土金屬之酸性溶液與該組成物。此混合通常可加速稀土金屬的萃取。任何適合的裝置均可用於達成此目的，且混合裝置是業界熟知的。例如，可使用攪動器(agitator)或攪拌器(stirrer)混合該混合物。混合裝置可包含專門設計用於多相混合的儀器，如高剪力設備。選擇性地，混合可包含搖動該混合物，例如，使用腕式振盪器。

【0060】水相與非水相之分離，可經由任何適合的方法進行，例如，使用小型裝置，如分液漏斗或Craig裝置。可理解的是，在分離之前，按理應先沈降。沈降可在重力下，或較佳地使用額外的儀器，如離心機。選擇性地，可使用會接觸及分離相二者之儀器分離水相與非水相，例如離心型萃取機、脈衝柱或組合式混合器-沈降器。

【0061】可理解的是，為了萃取或分離一些稀土金

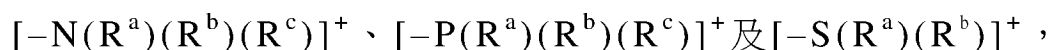
屬，可進行多次萃取及分離。此可能涉及用該組成物多次萃取稀土金屬之酸性溶液，但亦可能涉及用酸性水溶液多次逆萃取該非水相。由於該離子液體萃取劑提供比先前系統常見的高的分離因素及分配率，所以本發明之方法需要的步驟較少。

【0062】本文中所使用的術語推電子基團(EDG)，應理解成包括任何具有能與拉電子基形成配位鍵之電子對之基團。特別是，應可理解本文所定義的推電子基團，意指具有能與稀土金屬配位形成金屬-配位基錯合物之可用電子對之基團。亦應理解，EDGs通常具有單一個由其供給電子以形成鍵結之原子。然而，電子可由原子之間的一或多個鍵交替地供給，即EDG可代表具有哈普托數(hapticity)為2或以上之配位基。

【0063】可理解的是，EDG與連接基團 L_2 之排列將使得該EDG與中心氮能夠同時與稀土金屬配位。

【0064】較佳地，當連接 L_1 至各 L_2 之氮與一個EDG均配位至金屬時，由該氮、 L_2 、該EDG及該金屬形成的環是5或6員環，較佳地5員環。

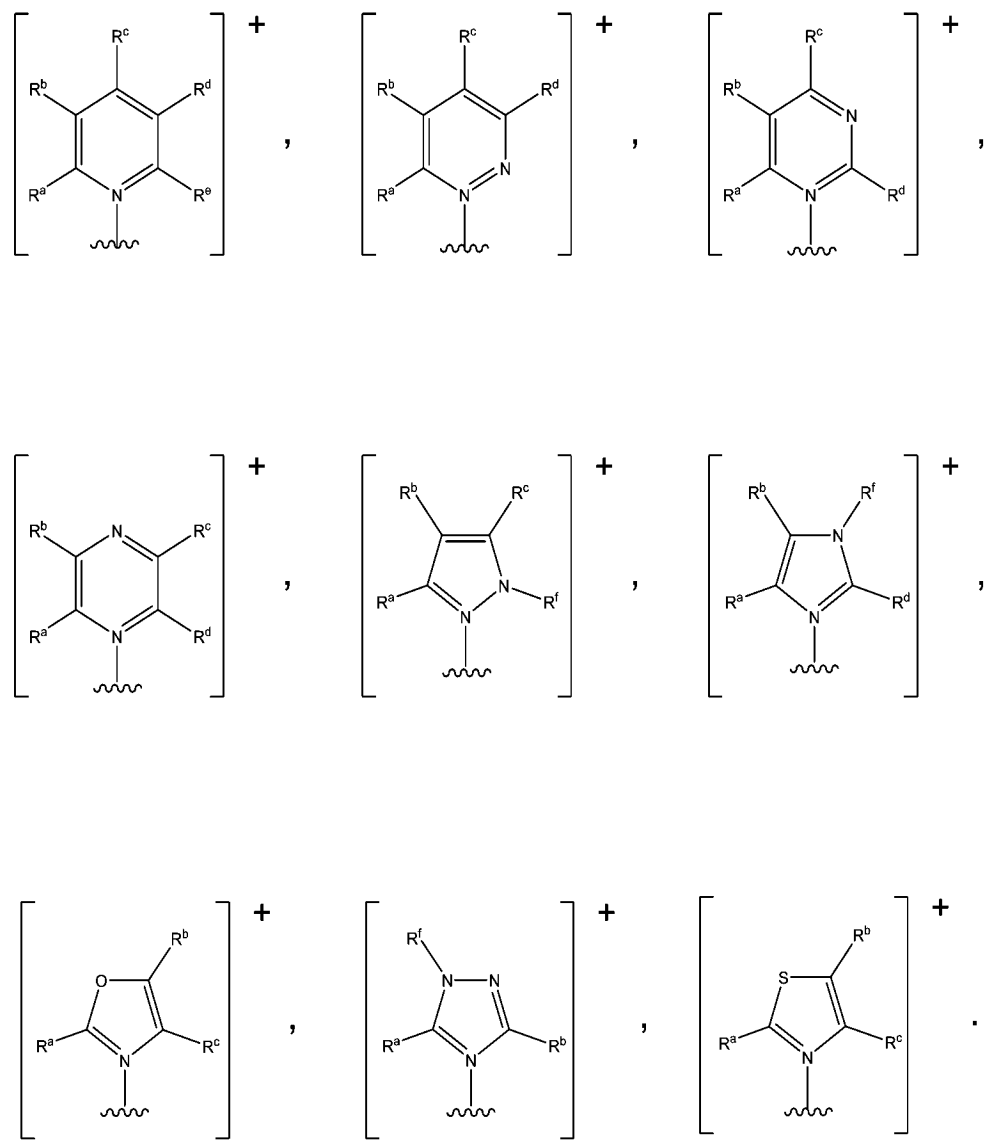
【0065】在較佳實施例中， $[Y^+]$ 代表選自下列之非環狀陽離子：



其中： R^a 、 R^b 及 R^c 各獨立地選自任擇地取代的 C_{1-30} 烷基、 C_{3-8} 環烷基及 C_{6-10} 芳基基團。

【0066】在其它較佳實施例中， $[Y^+]$ 代表選自下列之

環狀陽離子：



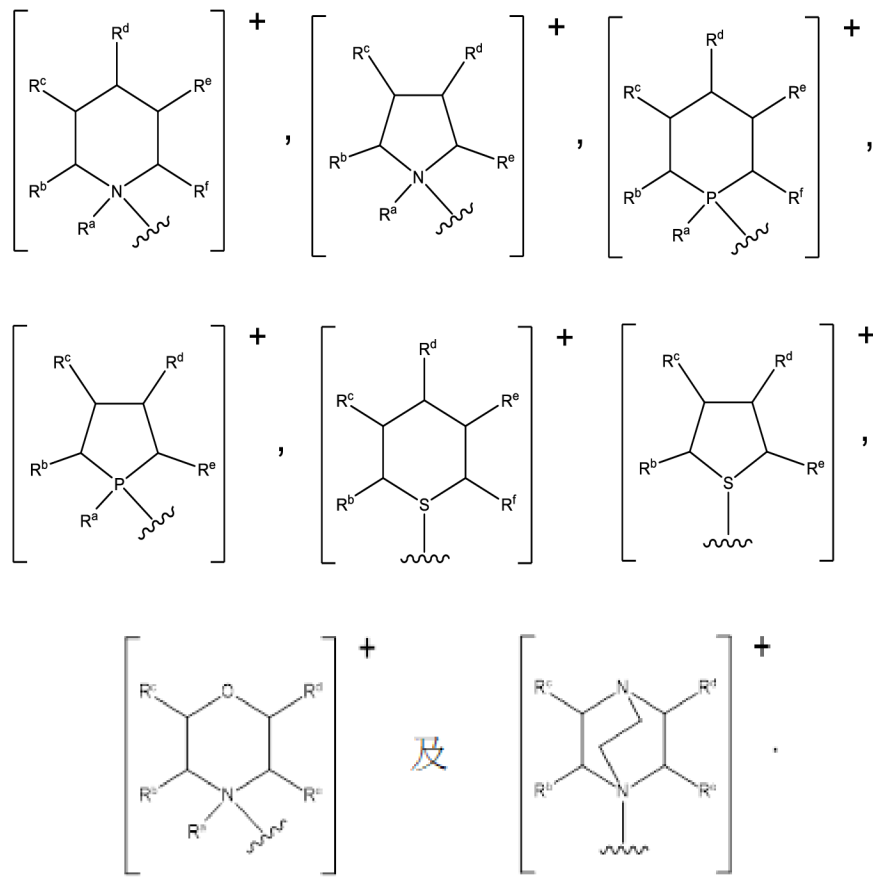
其中，R^a、R^b、R^c、R^d、R^e及R^f各獨立地選自：氫及任擇地取代的C₁₋₃₀烷基、C₃₋₈環烷基及C₆₋₁₀芳基基團，或R^a、R^b、R^c、R^d及R^e中任二個附著於鄰接碳原子而形成一任擇地取代的亞甲基鏈-(CH₂)_q-，其中q是3至6。

【0067】適當地，在較佳實施例中，R^a、R^b、R^c、R^d、R^e及R^f中之至少一個是經-O₂R^x、-OC(O)R^x、-CS₂R^x、-SC(S)R^x、-S(O)OR^x、-OS(O)R^x、-NR^xC(O)NR^yR^z、-NR^xC(O)OR^y、-OC

(O)NR^yR^z、-NR^xC(S)OR^y、-OC(S)NR^yR^z、-NR^xC(S)SR^y、-SC(S)NR^yR^z、-NR^xC(S)NR^yR^z、-C(O)NR^yR^z、-C(S)NR^yR^z取代的C₁₋₅烷基基團，其中R^x、R^y及R^z獨立地選自氫或C₁₋₆烷基。

【0068】 在本發明之另一較佳實施例中，[Y⁺]代表選自下列之飽和雜環陽離子：環狀銨、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷鎗、咪啉鎗、環狀磷、哌啶鎗、奎寧環鎗及環狀鎗。

【0069】 較佳地，[Y⁺]代表具有下式之飽和雜環陽離子：

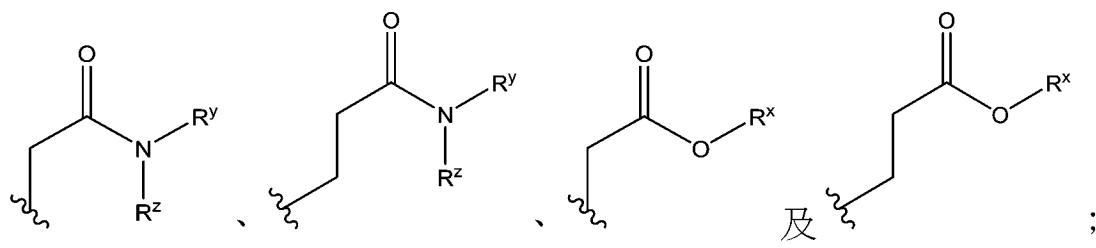


其中，R^a、R^b、R^c、R^d、R^e及R^f之定義如上。

【0070】 較佳地，R^a、R^b、R^c、R^d、R^e及R^f中至少一

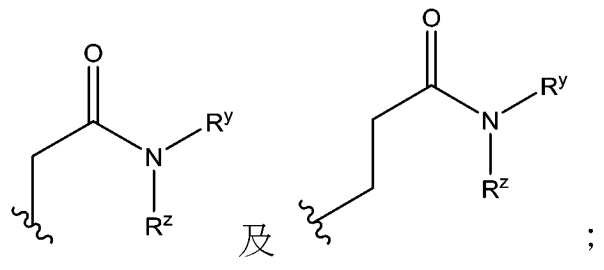
個是經 CO_2R_x , $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_y\text{R}_z$ 取代的 C_{1-3} 烷基基團，其中 R_x 、 R_y 及 R_z 各獨立地選自 C_{3-6} 烷基。

【0071】更佳地， R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及 R^f 中至少一個代表選自下列之基團：



其中 $\text{R}^y=\text{R}^z$ ，及其中 R^x 、 R^y 及 R^z 各選自 C_{3-6} 烷基，較佳地 C_4 烷基，例如i-Bu。

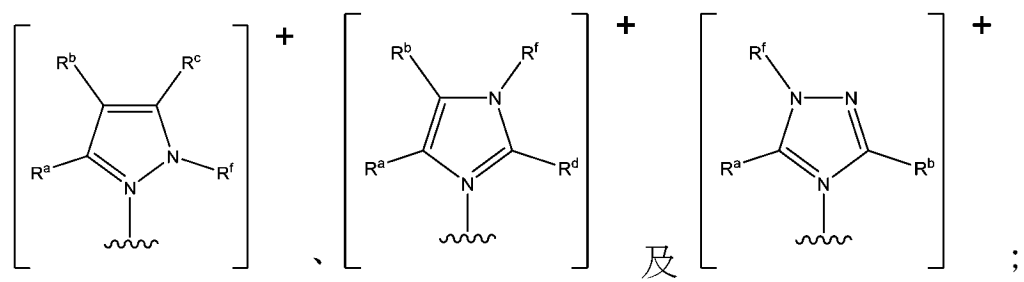
【0072】又更佳地， R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及 R^f 中至少一個代表選自下列之基團：



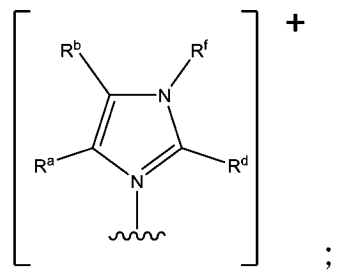
其中 $\text{R}^y=\text{R}^z$ ，及其中 R^y 及 R^z 選自 C_{3-6} 烷基，較佳地 C_4 烷基，例如i-Bu。

【0073】在較佳實施例中， R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及 R^f 中之一個是取代的 C_{1-5} 烷基基團，而 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及 R^f 中剩餘的部分獨立地選自H及未取代的 C_{1-5} 烷基基團，較佳地 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及 R^f 中剩餘的部分是H。

【0074】較佳地， $[\text{Y}^+]$ 代表選自下列之環狀陽離子：



更佳地，[Y+]代表以下之環狀陽離子：



較佳地，其中R^f是取代的C₁₋₅烷基基團，而R^a、R^b、R^c、R^d、R^e及R^f中剩餘的部分獨立地選自H及未取代的C₁₋₅烷基基團。

【0075】在較佳實施例中，L₁代表選自C₁₋₁₀烷二基及C₁₋₁₀烯二基基團，更佳地選自C₁₋₅烷二基及C₂₋₅烯二基基團及最佳地選自C₁₋₅烷二基基團之連接基團，例如選自-CH₂-、-C₂H₄-及-C₃H₆-之連接基團。

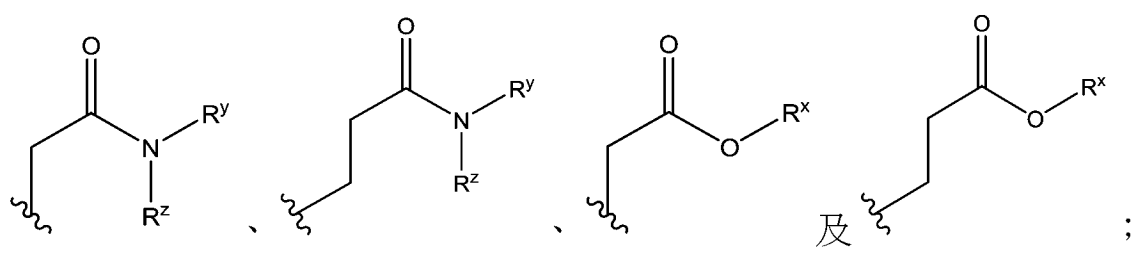
【0076】在較佳實施例中，各L₂代表獨立地選自C₁₋₂烷二基及C₂烯二基基團，較佳地選自C₁₋₂烷二基，例如獨立地選自-CH₂-及-C₂H₄-之連接基團。

【0077】各EDG可為任何能夠與稀土金屬形成配位鍵而形成金屬-配位基錯合物之適合的推電子基團。

【0078】較佳地，各EDG代表獨立地選自下列之推電子基團：

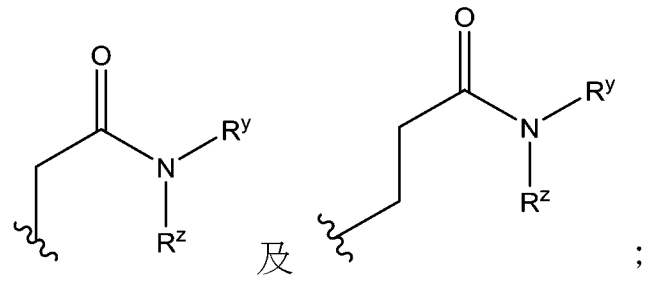
$-\text{CO}_2\text{R}^x$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^x$ 、 $-\text{CS}_2\text{R}^x$ 、 $-\text{SC}(\text{S})\text{R}^x$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{OR}^x$ 、 $-\text{OS}(\text{O})\text{R}^x$ 、 $-\text{NR}^x\text{C}(\text{O})\text{NR}^y\text{R}^z$ 、 $-\text{NR}^x\text{C}(\text{O})\text{OR}^y$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{NR}^y\text{R}^z$ 、 $-\text{NR}^x\text{C}(\text{S})\text{OR}^y$ 、 $-\text{OC}(\text{S})\text{NR}^y\text{R}^z$ 、 $-\text{NR}^x\text{C}(\text{S})\text{SR}^y$ 、 $-\text{SC}(\text{S})\text{NR}^y\text{R}^z$ 、 $-\text{NR}^x\text{C}(\text{S})\text{NR}^y\text{R}^z$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^y\text{R}^z$ 、 $-\text{C}(\text{S})\text{NR}^y\text{R}^z$ ，其中 R^x 、 R^y 及 R^z 獨立地選自H或 C_{1-6} 烷基。更佳地，各EDG代表獨立地選自下列之推電子基團： $-\text{CO}_2\text{R}^x$ 及 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^y\text{R}^z$ ，其中 R^x 、 R^y 及 R^z 各獨立地選自 C_{3-6} 烷基。

【0079】在較佳實施例中，各 $-\text{L}_2\text{-EDG}$ 代表獨立地選自下列之推電子基團：



其中 $\text{R}^y=\text{R}^z$ ，及其中 R^x 、 R^y 及 R^z 各選自 C_{3-6} 烷基，較佳地 C_4 烷基，例如 i-Bu 。

【0080】更佳地，各 $-\text{L}_2\text{-EDG}$ 代表獨立地選自下列之推電子基團：



其中 $\text{R}^y=\text{R}^z$ ，及其中 R^y 及 R^z 選自 C_{3-6} 烷基，較佳地 C_4 烷基，例如 i-Bu 。

【0081】應可理解，如上文中所詳述的，稀土金屬的萃取是經由該離子液體之陽離子的特定功能所提供。因此，任何適合的陰離子物種 $[X^-]$ 均可用作為本文所述的離子液體的一部分。

【0082】較佳地， $[X^-]$ 代表一或多種選自下列之陰離子物種：氫氧根、鹵根離子、全鹵根離子、擬鹵根離子、硫酸根、亞硫酸根、磺酸根、磺醯亞胺、磷酸根、亞磷酸根、麟酸根、亞麟酸根、甲基化物、硼酸根、羧酸根、唑酸根、碳酸根、胺基甲酸根、硫代磷酸根、硫代羧酸根、硫代胺基甲酸根、硫代碳酸根、黃原酸根、硫代磺酸根、硫代硫酸根、硝酸根、亞硝酸根、四氟硼酸根、六氟磷酸根及過氯酸根、鹵素金屬酸根、胺基酸、硼酸根、聚氟烷氧鋁酸根。

【0083】例如， $[X^-]$ 較佳地代表一或多種選自下列之陰離子物種：

- a) 選自下列之鹵根陰離子： F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- ；
- b) 選自下列之全鹵根陰離子： $[I_3]^-$ 、 $[I_2Br]^-$ 、 $[IBr_2]^-$ 、 $[Br_3]^-$ 、 $[Br_2C]^-$ 、 $[BrCl_2]^-$ 、 $[ICl_2]^-$ 、 $[I_2Cl]^-$ 、 $[Cl_3]^-$ ；
- c) 選自下列之擬鹵根陰離子： $[N_3]^-$ 、 $[NCS]^-$ 、 $[NCSe]^-$ 、 $[NCO]^-$ 、 $[CN]^-$ ；
- d) 選自下列之硫酸根陰離子： $[HSO_4]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[R^2OSO_2O]^-$ ；

e) 選自下列之亞硫酸根陰離子： $[\text{HSO}_3]^-$ 、 $[\text{SO}_3]^{2-}$ 、 $[\text{R}^2\text{OSO}_2]^-$ ；

f) 選自下列之磺酸根陰離子： $[\text{R}^1\text{SO}_2\text{O}]^-$ ；

g) 選自下列之磺醯亞胺陰離子： $[(\text{R}^1\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ；

h) 選自下列之磷酸根陰離子： $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ 、 $[\text{HPO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{R}^2\text{OPO}_3]^{2-}$ 、 $[(\text{R}^2\text{O})_2\text{PO}_2]^-$ ；

i) 選自下列之亞磷酸根陰離子： $[\text{H}_2\text{PO}_3]^-$ 、 $[\text{HPO}_3]^{2-}$ 、 $[\text{R}^2\text{OPO}_2]^{2-}$ 、 $[(\text{R}^2\text{O})_2\text{PO}]^-$ ；

j) 選自下列之膦酸根陰離子： $[\text{R}^1\text{PO}_3]^{2-}$ 、 $[\text{R}^1\text{P}(\text{O})(\text{OR}^2)\text{O}]^-$ ；

k) 選自下列之亞膦酸根陰離子： $[\text{R}^1\text{R}^2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$ ；

l) 選自下列之甲基化陰離子： $[(\text{R}^1\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ ；

m) 選自下列之硼酸根陰離子：[雙草酸硼酸根]、[雙丙二酸硼酸根]、四[3,5-雙(三氟甲基)苯基]硼酸根、四(五氟苯基)硼酸根；

n) 選自下列之羧酸根陰離子： $[\text{R}^2\text{CO}_2]^-$ ；

o) 選自下列之唑酸根陰離子：[3,5-二硝基-1,2,4-三唑酸根]、[4-硝基-1,2,3-三唑酸根]、[2,4-二硝基咪唑酸根]、[4,5-二硝基咪唑酸根]、[4,5-二氰基-咪唑酸根]、[4-硝基咪唑酸根]、[四唑酸根]；

p) 選自下列之含硫陰離子：硫代碳酸根(如，

$[R^2OCS_2]^-$ 、硫代胺基甲酸根(如， $[R^2_2NCS_2]^-$)、硫代羧酸根(如， $[R^1CS_2]^-$)、硫代磷酸根(如， $[(R^2O)_2PS_2]^-$)、硫代磺酸根(如， $[RS(O)_2S]^-$)、硫代硫酸根(如， $[ROS(O)_2S]^-$)；

q) 硝酸根($[NO_3]^-$)或亞硝酸根($[NO_2]^-$)陰離子；

r) 四氟硼酸根($[BF_4]^-$)、六氟磷酸根($[PF_6]^-$)、六氟銻酸根($[SbF_6]^-$)或過氯酸根($[ClO_4]^-$)陰離子；

s) 選自下列之碳酸根陰離子： $[CO_3]^{2-}$ 、 $[HCO_3]^-$ 、 $[R^2CO_3]^-$ ；較佳地 $[MeCO_3]^-$ ；

t) 選自下列之聚氟烷氧鋁酸根陰離子： $[Al(OR^F)_4]^-$ ，其中 R^F 是選自經一或多個氟基團取代的 C_{1-6} 烷基；

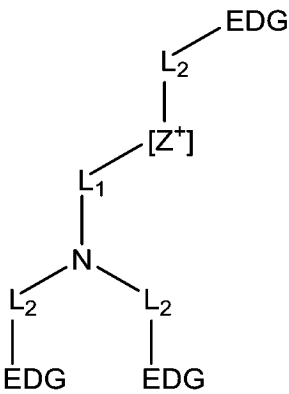
其中： R^1 及 R^2 獨立地選自由下列所構成之基團：
 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 芳基、 C_1 - C_{10} 烷基(C_6)芳基及 C_6 芳基(C_1 - C_{10})烷基，其各可被一或多個選自下列之基團取代：
氟基、氯基、溴基、碘基、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_2 至 C_{12} 烷氧基、 C_3 至 C_8 環烷基、 C_6 至 C_{10} 芳基、 C_7 至 C_{10} 烷芳基、 C_7 至 C_{10} 芳基、
基、-CN、-OH、-SH、-NO₂、-CO₂R^x、-OC(O)R^x、-C(O)R^x、-C(S)R^x、-CS₂R^x、-SC(S)R^x、-S(O)(C₁至C₆)烷基、-S(O)O(C₁至C₆)烷基、-OS(O)(C₁至C₆)烷基、-S(C₁至C₆)烷基、-S-S(C₁至C₆)烷基

基)、 $-\text{NR}^x\text{C}(\text{O})\text{NR}^y\text{R}^z$ 、 $-\text{NR}^x\text{C}(\text{O})\text{OR}^y$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{NR}^y\text{R}^z$ 、 $-\text{NR}^x\text{C}(\text{S})\text{OR}^y$ 、 $-\text{OC}(\text{S})\text{NR}^y\text{R}^z$ 、 $-\text{NR}^x\text{C}(\text{S})\text{SR}^y$ 、 $-\text{SC}(\text{S})\text{NR}^y\text{R}^z$ 、 $-\text{NR}^x\text{C}(\text{S})\text{NR}^y\text{R}^z$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^y\text{R}^z$ 、 $-\text{C}(\text{S})\text{NR}^y\text{R}^z$ 、 $-\text{NR}^y\text{R}^z$ 或雜環基團，其中 R^x 、 R^y 及 R^z 獨立地選自氫或 C_1 至 C_6 烷基，其中 R^1 亦可為氟、氯、溴或碘。

【0084】雖然 $[\text{X}^-]$ 可為任一適合的陰離子，但較佳地 $[\text{X}^-]$ 代表非配位陰離子。本文中所使用的術語"非配位陰離子"是離子液體及金屬配位化學領域中常見的，意指不會與金屬原子或離子配位或僅弱配位之陰離子。通常，非配位陰離子之電荷分散在分子中的幾個原子上，此顯著地限制其等之配位能力。此限制了該陰離子干擾陽離子 $[\text{Cat}^+]$ 與稀土金屬選擇配位之作用。

【0085】因此，較佳地， $[\text{X}^-]$ 代表一或多個選自下列之非配位陰離子物種：雙三氟甲磺醯亞胺(bistriflimide)、三氟甲磺酸根(triflate)、雙(烷基)亞膦酸根，諸如雙(2,4,4-三甲戊基)亞膦酸根、甲苯磺酸根(tosylate)、過氯酸根、 $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4^-]$ 、四[3,5-雙(三氟甲基)苯基]硼酸根、四(五氟苯基)硼酸根、四氟硼酸根、六氟銻酸根及六氟磷酸根陰離子；最佳地選自雙三氟甲磺醯亞胺、三氟甲磺酸根及雙(2,4,4-三甲戊基)亞膦酸根陰離子。亞膦酸根陰離子特別顯示出可獲得高位準的萃取率。

【0086】在一些較佳實施例中， $[\text{Cat}^+]$ 代表一或多種具有以下結構之離子種類：



其中：[Z⁺]代表選自下列之基團：鉍、苯并咪唑鎧、
苯并呋喃鎧、苯并噻吩鎧、苯并三唑鎧、硼雜環戊烯鎧、
吡啶鎧、二氮雜二環癸烯鎧、二氮雜二環壬烯鎧、1,4-二
氮雜二環[2.2.2]辛烷鎧、二氮雜二環十一碳烯鎧、二噻唑
鎧、呋喃鎧、胍鎧、咪唑鎧、吡唑鎧、二氫吡啶鎧、吡啶
鎧、咪啉鎧、氧硼雜環戊烯鎧、氧磷雜環戊烯鎧、噁吩鎧、
噁唑鎧、異噁唑鎧、噁噻唑鎧、磷雜環戊烯鎧、磷、酞吩
鎧、哌吩鎧、哌啶鎧、吡喃鎧、吡吩鎧、吡唑鎧、噻吩鎧、
吡啶鎧、噻啶鎧、吡咯烷鎧、吡咯鎧、喹啉鎧、喹吩鎧、
異喹吩鎧、喹噁吩鎧、奎寧環鎧、噻吩鎧、鎢、四唑鎧、
噻二唑鎧、異噻二唑鎧、噻吩鎧、噻唑鎧、異噻唑鎧、噻
吩鎧、硫脲鎧、三吩鎧、三唑鎧、異三唑鎧及脲鎧基團。

【0087】可理解的是，該組成物可包含本文所定義的
離子液體與稀釋劑之組合。通常，為了降低其中離子液體
具有高黏度之組成物(其會限制其在液-液萃取之實際應
用)的黏度，可使用稀釋劑。當稀釋劑的生產比離子液體便
宜時，使用稀釋劑亦可節省成本。可理解的是，任何加至
該組成物之稀釋劑應具有足夠的疏水性，以便能將該組成

物及該稀土金屬之酸性溶液分成水相及非水相。在一些實施例中，該稀釋劑可提高該組成物之疏水性。

【0088】 因此，在較佳實施例中，該組成物進一步包含一較低黏度的離子液體。術語“較低黏度的離子液體”之意思應理解為此離子液體具有比之前所述的離子液體萃取劑低的黏度。如所述的，可理解的是該較低黏度的離子液體應具有足夠的疏水性，以便能夠將該組成物與該稀土金屬之酸性溶液分成水相及非水相。亦可理解的是，疏水性可由該較低黏度的離子液體之陽離子或陰離子之一或二者提供。

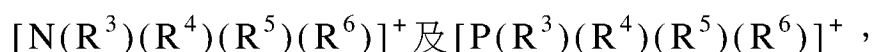
【0089】 使用離子液體作為稀釋劑，可維持由該離子液體萃取劑提供之較低的揮發性及可燃性，以提供可能更安全及更環保的稀土金屬萃取製程。

【0090】 在較佳實施例中，該較低黏度的離子液體中之陽離子係選自銨、苯并咪唑鎓、苯并呋喃鎓、苯并噻吩鎓、苯并三唑鎓、硼雜環戊烯鎓、吡啶鎓、二氮雜二環癸烯鎓、二氮雜二環壬烯鎓、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷鎓、二氮雜二環十一碳烯鎓、二噻唑鎓、呋喃鎓、胍鎓、咪唑鎓、吡啶鎓、二氮吡啶鎓、吡啶鎓、咪啉鎓、氧硼雜環戊烯鎓、氧磷雜環戊烯鎓、噁吡鎓、噁唑鎓、異噁唑鎓、噁噻唑鎓、磷雜環戊烯鎓、磷、酞吡鎓、哌吡鎓、哌啶鎓、吡喃鎓、吡吡鎓、吡唑鎓、嗒吡鎓、吡啶鎓、嘧啶鎓、吡咯烷鎓、吡咯鎓、喹啉鎓、喹啉鎓、異喹啉鎓、喹啉鎓、奎寧環鎓、硒唑鎓、銻、四唑鎓、噻二唑鎓、異噻二

唑鎘、噻吩鎘、噻唑鎘、異噻唑鎘、噻吩鎘、硫脲鎘、三
 吡鎘、三唑鎘、異三唑鎘及脲鎘基團。

【0091】 較佳地，該較低黏度的離子液體中之陽離子
 係選自鎘、咪唑鎘及銨基團。

【0092】 在一些較佳實施例中，該較低黏度的離子液
 體中之陽離子係選自：



其中： R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 各獨立地選自任擇地取代的
 C_{1-20} 烷基、 C_{3-8} 環烷基及 C_{6-10} 芳基基團。

【0093】 在更佳實施例中，該較低黏度的離子液體中
 之陽離子係 $[P(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$ ，其中 R^3 、 R^4 、 R^5 係選
 自 C_{1-10} 烷基，較佳地 C_{2-6} 烷基，而 R^6 係選自 C_{4-20} 烷基，較
 佳地 C_{8-14} 烷基。例如，該較低黏度的離子液體中之陽離子
 可選自三乙基辛基鎘($P_{222(8)}^+$)、三丁基辛基鎘
 ($P_{444(8)}^+$)、三己基辛基鎘($P_{666(8)}^+$)、三己基癸基鎘
 ($P_{666(10)}^+$)及三己基十四基鎘($P_{666(14)}^+$)。

【0094】 在其它更佳實施例中，該較低黏度的離子液
 體中之陽離子是 $[N(R^3)(R^4)(R^5)(R^6)]^+$ ，其中 R^3 、 R^4 、 R^5
 係選自 C_{4-14} 烷基，較佳地 C_{6-10} 烷基，而 R^6 係選自 C_{1-4} 烷
 基，較佳地 C_{1-2} 烷基。例如，該較低黏度的離子液體中之
 陽離子可選自三辛基甲基銨、三(2-乙己基)甲基銨及四丁
 基銨。

【0095】 在其它較佳實施例中，該較低黏度的離子液
 體中之陽離子係選自經一或多個 C_{1-20} 烷基、 C_{3-8} 環烷基及

C₆₋₁₀芳基基團取代的，較佳地經二個C₁₋₁₀烷基基團取代的，更佳地經一個甲基基團及一個C₁₋₁₀烷基基團取代的咪唑鎧陽離子。例如，該較低黏度的離子液體中之陽離子可選自1-丁基-3-甲基咪唑鎧、1-己基-3-甲基咪唑鎧及1-辛基-3-甲基咪唑鎧。

【0096】可理解的是，任何適合的陰離子基團均可用作為該較低黏度的離子液體中之陰離子。較佳地，該較低黏度的離子液體中之陰離子，與前文有關陰離子基團[X⁻]之說明一樣。例如，最佳的是該較低黏度的離子液體中之陰離子是如前文所述的非配位陰離子。可理解的是，相較於該離子液體萃取劑，可以存在從該較低黏度的離子液體來的過量陰離子。因此，特佳的是該較低黏度的離子液體中之陰離子是非配位陰離子。

【0097】為此，最好是限制該組成物中之鹵根或擬鹵根陰離子之總量。例如，在較佳實施例中，該組成物包含占總陰離子的比例低於25%，較佳地低於20%，更佳地低於15%，最佳地低於10%，例如低於5%之鹵根或擬鹵根陰離子。在一些實施例中，該組成物實質上不含鹵根或擬鹵根陰離子。

【0098】該組成物可選擇性地或額外地進一步包含一或多種非離子液體稀釋劑。例如，在一些較佳實施例中，該組成物進一步包含一或多種有機溶劑。可理解的是，適合的有機溶劑包括疏水性及非配位溶劑。本文中所使用之術語"非配位溶劑"，其是金屬配位化學領域中常見的，意

指不會與金屬原子或離子配位或僅弱配位之溶劑。

【0099】適合的有機溶劑包括但不限於烴溶劑，如C₁₋₂₀烷類、烯類或環烷類；芳族溶劑，如甲苯或苯；C₆₊醇類，如正-己醇；醚類溶劑，如二乙醚、二丙醚、二丁醚及甲基-叔-丁醚；或鹵化溶劑，如四氯甲烷、四氯乙烷、氯仿、二氯甲烷、氯苯或氟苯。較佳地，該有機溶劑是烴溶劑。

【0100】該離子液體可以任何適合於萃取稀土金屬的濃度存在於該組合物中，且可理解的是此濃度會隨著特定的應用及pH而改變。特別可理解的是，稀土金屬的分離需要競爭性分離。例如，該離子液體之濃度應夠低，以避免萃取到所有存在的稀土金屬。因此，該離子液體之濃度通常是取決於待萃取之稀土金屬的濃度及進行分離時之pH。在一些較佳實施例中，該組成物中存在該離子液體之濃度為至少0.001M，較佳地0.005M至0.01M。

【0101】在其它實施例中，該組成物可基本上由該離子液體構成。

【0102】可理解的是，為達到該組成物的特定目標黏度，可改變該組成物中該離子液體之濃度。亦可理解的是，為獲得特定黏度位準，可改變該較低黏度的離子液體或其它稀釋劑之特性。

【0103】在較佳實施例中，當該組成物包含配製於較低黏度的離子液體中之離子液體的溶液時，該組成物於298K下之黏度在50至500mPa.s之範圍內。當該離子液體

是配製在有機溶劑之溶液中時，可理解的是該組成物同樣地具有較低的黏度，例如，低於50mPa.s。黏度可透過任何適合的方法測得，例如可使用可變溫度旋轉盤式黏度計測量黏度。

【0104】較佳地，該稀土金屬之來源是礦物或廢材。在一些實施例中，該酸性溶液可經由使用酸，例如礦酸如鹽酸、硝酸、過氯酸或硫酸，通常是鹽酸或硝酸，從稀土金屬之來源浸出該稀土金屬而獲得。然而，可理解的是，該稀土金屬或稀土金屬混合物之酸性溶液，可以任何適合的方式從任一稀土金屬來源獲得。

【0105】在較佳實施例中，在浸出前先粉碎該稀土金屬來源。此可增加該稀土金屬曝露於浸出的表面積。適合用於粉碎該稀土金屬來源之方法包括壓碎、磨碎或研磨。

【0106】該酸性溶液中稀土金屬之濃度通常是從60至2000ppm。雖係如此，可理解的是，在該酸性溶液中可使用任何適合濃度的稀土金屬。

【0107】通常，稀土金屬是從稀土礦石獲得，其是經由各種取決於特定礦石的方法開採及加工的。此加工是業界熟知的。通常，開採後，此加工可包括諸如下列之步驟：磨碎、焙燒以除去碳酸鹽類、化學處理(如，鹼/氫氧化物處理)及最後用酸浸出，以獲得含稀土金屬之混合物之酸性水溶液。

【0108】稀土礦石中所含的帶稀土金屬礦物之例子為易解石、褐簾石、磷灰石、氟碳銻鐳礦、鈦鈷礦、矽磷

灰石(britholite)、異性石、黑稀金礦、褐釷鉍礦、矽鉍釷礦、鈣釷鉍礦、鉍鉍鈣鉍礦、獨居石、氟碳鈣鉍石、鈣鉍礦、燒綠石、磷釷礦、鉍釷礦、黃河石、氟碳鉍鉍礦、磷鉍鉍礦、新奇鈣礦(synchysite)、鉍釷礦及鉍鈣鉍礦。

【0109】 稀土金屬亦越來越多可從回收材料獲得。隨著全球稀土金屬需求的成長，特別是在無可開採的稀土礦床的國家，從回收廢材中獲得稀土金屬的吸引力越來越大。稀土廢材可從各種來源獲得，例如，直接從消費前製造業回收再利用稀土廢料/殘留物、含稀土金屬之報廢產品的“城市採礦”或含有稀土之城市及工業廢材的垃圾掩埋場採礦。隨著消費產品中使用越來越多的稀土金屬，從此廢材中獲得稀土金屬的量亦越來越多。

【0110】 可能含有稀土金屬之廢材包括磁屑及廢磁鐵；來自金屬產品/回收再利用的含稀土殘留物(如，冶煉後及電弧爐殘留物或工廠殘留物，如磷石膏及紅泥)；諸如螢光燈、LEDs、LCD背光、電漿螢幕及陰極射線管中之磷光體；諸如該等用於汽車、行動電話、硬碟驅動器、電腦及周邊設備、電子廚具、手持工具、電動刮鬍刀、工業電動機、電動自行車、電動汽車及混合汽車電動機、風力渦輪發電機之永久磁鐵(如，NdFeB)；如用於可充電電池及油電混合車電池之鎳氫電池；玻璃拋光粉；流體裂解催化劑及光學玻璃。在價值方面，稀土的主要報廢廢材來源是永久磁鐵、鎳氫電池及燈磷光體以及廢磁屑形式的廢料。

【0111】 稀土金屬通常是從廢材中，經由礦酸浸出並

任擇地進一步處理除去諸如過渡金屬之雜質萃取而得。此產生稀土金屬之酸性溶液，其可用作為分離及純化個別稀土金屬之來源。

【0112】 較佳地，經由包含下列之方法，將該稀土金屬來源加工成包含稀土金屬之酸性溶液：

- i. 將該稀土金屬來源溶於一第一礦酸中；
- ii. 添加鹼，使該稀土金屬呈鹽之形式沉澱下來；
- iii. 將該鹽轉換成氧化物；
- iv. 將該氧化物轉換成鹵鹽；及
- v. 將該鹵鹽溶於一第二礦酸中，以形成該包含稀土金屬之酸性溶液。

【0113】 此方法特別適合於廢材之稀土金屬來源，諸如金屬磁鐵廢材。因為此等來源通常含有稀土金屬之混合物，所以步驟ii.之產物可為混合的稀土金屬鹽，步驟iii.之產物可為混合的稀土金屬氧化物，步驟iv.之產物可為混合的稀土金屬鹵化物及步驟v.之產物可為包含混合的稀土金屬(即，至少一第一及一第二稀土金屬)之酸性溶液。進行此等預處理步驟，可提供純化的混合稀土金屬溶液。

【0114】 在進行步驟i.之前，較佳地先如上文所述的粉碎該稀土金屬來源。當該稀土金屬來源是磁鐵時，在步驟i.之前，亦可先在如300至400°C之溫度下使其消磁。消磁較佳地在粉碎稀土金屬之前進行。

【0115】 步驟i.中使用之礦酸較佳地為硫酸。步驟i.可在提高的溫度(如100至200°C之溫度)及提高的壓力(如

3至7巴之壓力)下進行，然而亦適合在環境條件下進行。

【0116】在步驟ii中可使用廣泛的鹼類。適合的鹼類包括氨、氫氧化銨及苛性鈉。步驟ii.可在提高的溫度(如100至200°C之溫度，或較佳地70至90°C之溫度，例如75至85°C)及提高的壓力(如3至7巴之壓力)下進行，然而亦適合在環境條件下進行。因為該酸-鹼反應是放熱反應，所在步驟ii一般最好是慢慢添加鹼。可將步驟ii中形成的沉澱鹽過濾，然後在步驟iii.前進行洗滌。

【0117】步驟i.及ii.可在相同的容器，較佳地攪拌容器中進行。

步驟iii可利用下列進行

iiia.使該鹽與草酸接觸，獲得草酸鹽；及

iiib.經由如煅燒，將該草酸鹽轉換成該稀土金屬氧化物。

【0118】步驟iiia可在環境條件下(如，15至30°C之溫度及約100kPa之壓力下)進行。可在進行步驟iiib.之前先過濾並洗滌該草酸鹽。步驟iiib.可在900至1100°C之溫度及環境壓力下(如約100kPa之壓力下)進行。可在進行步驟iv.之前，過濾並洗滌該氧化物。

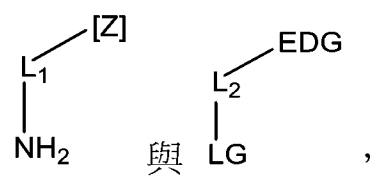
【0119】步驟iv.之進行，較佳地經由使該氧化物與氫鹵酸接觸，更佳地鹽酸。步驟iv.可在提高的溫度下(如100至200°C之溫度下)及提高的壓力下進行，然而亦適合在環境條件下進行。在進行步驟v.之前，可進一步經由如再結晶純化該鹵鹽。然而，通常簡單地用水或氫鹵酸洗滌該鹵

鹽就足夠了。

【0120】步驟v.較佳地經由將該鹵鹽溶於氫鹵酸，較佳地鹽酸中來進行。

【0121】因此，本發明之優點是可以高選擇性及萃取率直接從稀土金屬之酸性溶液(此很容易從礦石或廢料的萃取過程中獲得)中萃取出稀土金屬。

【0122】本文中所定義的離子液體可經由包含將下列作反應之方法製備：



其中：LG代表一脫離基團。

【0123】本文中使用的“脫離基團”應理解成意指可經由與親核中心反應而被從一分子上移置的基團，特別是脫離基團會與異裂鍵分解中的電子對一起離開。脫離基團通常是一個能夠穩定因鍵異裂產生之額外的電子密度之基團。此基團是化學領域熟知的。

【0124】應可理解，基團[Z]可為任何能夠移置脫基團而形成上文中所定義的[Z⁺]陽離子之基團。

【0125】應可理解，本文中所定義的脫離基團將使得經由L₁偶合至[Z]之一級胺可移置該脫離基團，在氮與L₂基團之間形成鍵結，及使得基團[Z]可移置該脫離基團，在[Z]與L₂基團之間形成鍵結。

【0126】脫離基團可包括例如選自下列之基團：二

氮、二烷基醚、全氟烷基磺酸根，如三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根或甲磺酸根；鹵素，如Cl、Br及I、水、醇類、硝酸根、磷酸根、硫醚類及胺類。較佳地，該脫離基團LG選自鹵根離子，更佳地該脫離基團LG是Cl。

【0127】本文所述的取代反應是業界熟知的，且可由熟悉此技藝之人士毫無困難的完成。

【0128】利用此方法製備離子液體，可在單一步驟中輕易地合成具有有利的稀土金屬萃取特性之離子液體，降低與多個步驟合成相關的成本。

【圖式簡單說明】

現在將藉由下列範例並參考以下圖式來說明本發明，其中：

【0129】圖1是顯示根據本發明之實施例，用於萃取選擇的稀土金屬之分配因素的圖表；及

【0130】圖2顯示在從含 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之酸性(HCl)溶液中萃取後，配位至Nd之[MAIL]⁺陽離子的結晶結構；

【0131】圖3是顯示使用[MAIL⁺][R₂P(O)O⁻]萃取選定的稀土金屬之圖表；

【0132】圖4是顯示使用[MAIL-6C⁺][NTf₂⁻]萃取選定的稀土金屬之圖表；

【0133】圖5是顯示使用[MAIL-Ph⁺][NTf₂⁻]萃取選定的稀土金屬之圖表。

【實施方式】

範例

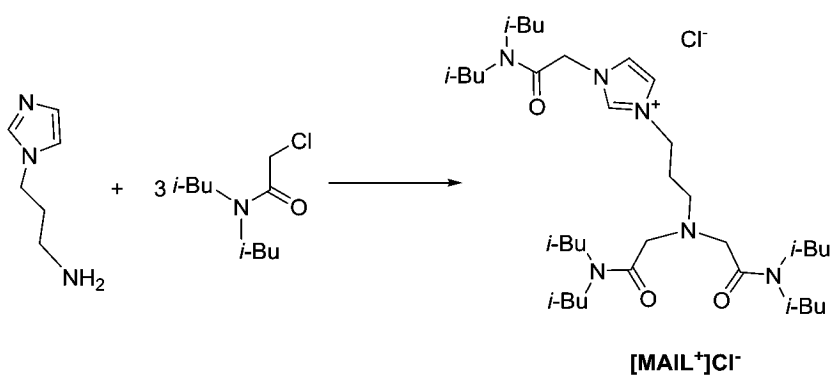
範例1：離子液體之合成

根據本發明之實施例之用於合成離子液體的一般程序

【0134】使包含3莫耳之N,N-二烷基-2-氯乙醯胺與具有結構H₂N-L₁-[Z]基質之反應混合物，在60至70°C，鹵化溶劑(如，CHCl₃、CH₂Cl₂等等)或芳族溶劑(如，甲苯、二甲苯等等)中攪拌7至15天。冷卻後，過濾掉固體，並用0.1至0.2M之HCl重複洗滌有機相直到水相顯示出中酸度(pH ≥ 2)。之後用0.1M Na₂CO₃ (洗2-3次)，最後用去離子水洗滌該有機相直到該水相顯示出中性pH。在高真空下除去溶劑，得到呈高度黏稠液體之離子液體產物(具氯陰離子)。此離子液體可原樣使用，或可使用慣用的置換途徑，用不同的陰離子(如，雙三氟甲磺醯亞胺、三氟甲磺酸根、六氟磷酸根等等)交換氯陰離子，例如，藉由使所需陰離子之鹼金屬鹽與該離子液體於有機溶劑中反應。

咪唑鎧離子液體之合成

[MAIL⁺][NTf₂⁻]:

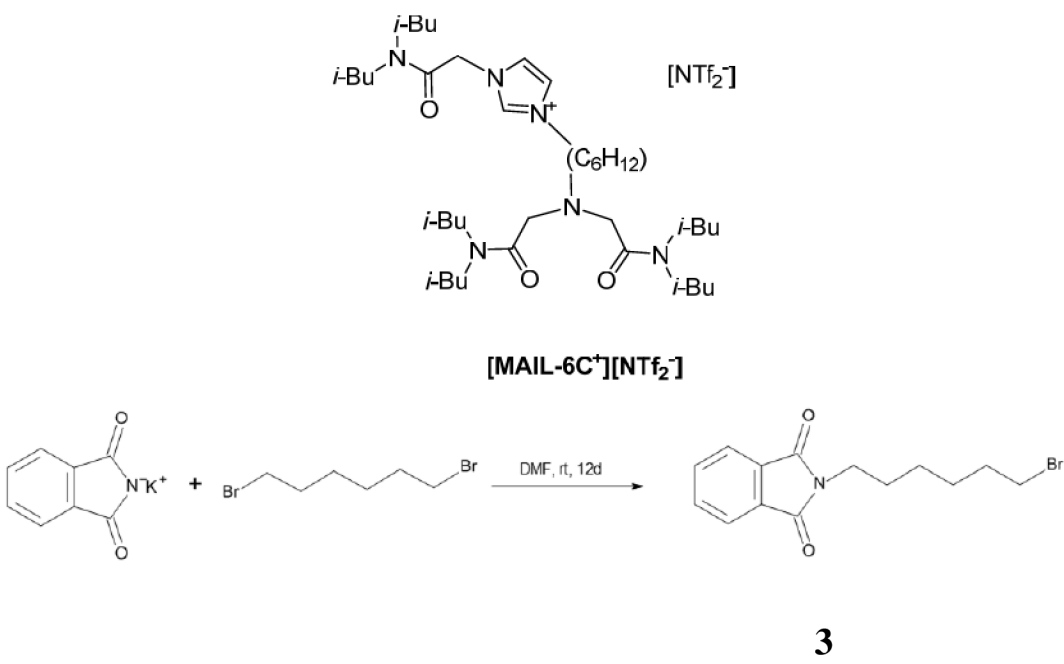


【0135】將1-(3-胺基丙基)-咪唑(0.05莫耳)加至一個具有N,N-二異丁基-2-氯乙醯胺(0.15莫耳)之500ml三頸圓底瓶中。之後加入三乙胺(0.11莫耳)以及氯仿(200ml)。

在室溫下攪拌該反應6個小時，之後在60至70℃下攪拌7天。之後令反應混合物冷卻，過濾後，依序用0.1M HCl、0.1M Na₂CO₃及去離子水洗滌(如一般程序所述)。在8毫巴(6mmHg)下，最後在60℃與0.067毫巴(0.05mmHg)下除去中和的有機相中之溶劑。回收到呈高度黏稠黃色液體狀之離子液體[MAIL⁺]⁻Cl⁻。

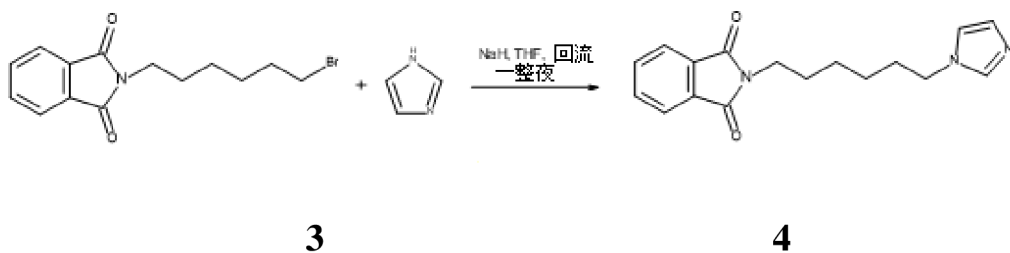
【0136】將離子液體[MAIL⁺]⁻Cl⁻ (0.025 莫耳)溶於氯仿中，然後加入雙(三氟甲烷)磺醯胺鋰(LiNTf₂) (0.03 莫耳)。攪拌該反應混合物1個小時，然後用去離子水重複洗滌有機相。最後，在真空(0.13毫巴、0.1mmHg)、65℃下除去有機相中之溶劑，產生雙三氟甲磺醯亞胺陰離子形式的離子液體([MAIL⁺][NTf₂⁻])。

[MAIL-6C⁺][NTf₂⁻]：

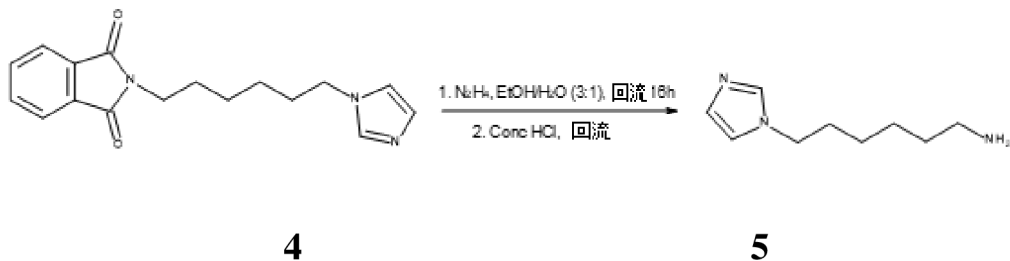


【0137】在室溫下攪拌配製於乾DMF (100mL)中之鄰苯二甲醯亞胺鉀(10.0g，54.0mmol)與1,6-二溴丁烷

(9.97mL, 64.8mmol)之混合物12天。將混合物濃縮，並用氯仿(3x30mL)萃取，然後用去離子水(3x80mL)及濃鹽水(100mL)洗滌。透過硫酸鎂乾燥有機層並濃縮獲得白色漿液。用己烷研製該漿液，過濾並乾燥，獲得白色固體產物(3) (14.3g, 85%)。

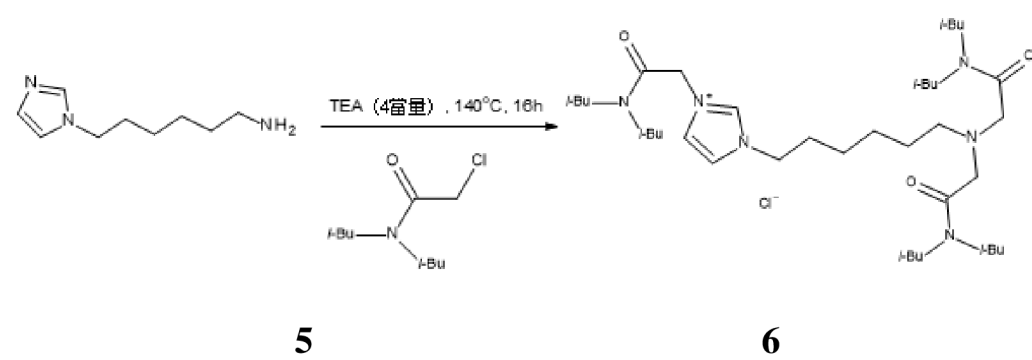


【0138】在0℃，N₂下，加入配製於THF中之NaH (0.645g, 26.9mmol)，在30分鐘內加入配製於THF中之咪唑(1.21g, 17.7mmol)，並在0℃下進一步攪拌30分鐘。在0℃下加入配製於THF中之3 (5.00g, 16.1mmol)，然後在室溫下攪拌該混合物1個小時，之後在70℃下回流一整夜。過濾該混合物，用THF洗滌殘留的NaBr。將濾液濃縮獲得漿液，將其溶於DCM內以獲得黃色溶液，之後用水洗滌，然後透過硫酸鈉乾燥，且用己烷研製沉澱出白色固體，將其過濾並用己烷洗滌(4) (1.52g, 32%)。

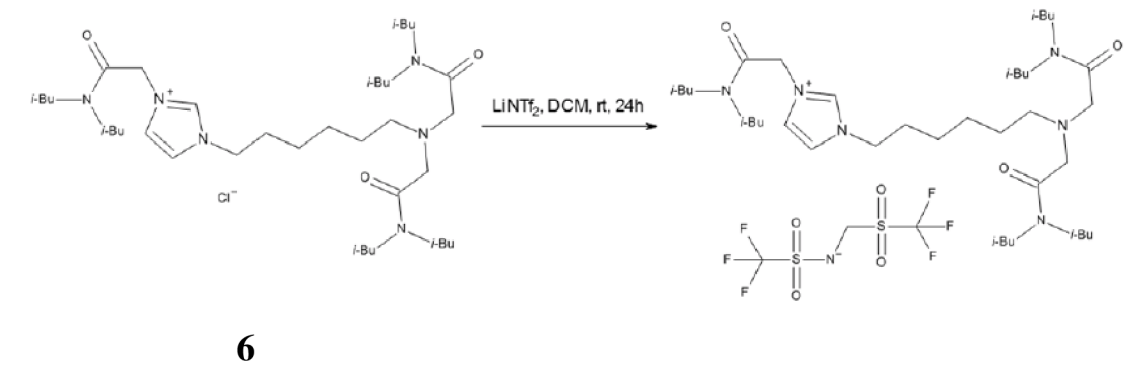


【0139】在室溫下將4 (0.750g, 2.54mmol)溶於EtOH : H₂O混合物(160mL, 3 : 1)中，並加入水合肼

(50-60% , 0.174mL , 5.55mmol) , 使該混合物回流一整夜。令該溶液冷卻至室溫 , 並加入濃HCl (2mL) , 在添加期間 , 反應混合物從無色變成黃色、紅色至淡黃色。使混合物在回流下攪拌6個小時 , 然後過濾。將溶液濃縮 , 然後溶於蒸餾水中 , 獲得黃色溶液。加入氫氧化鈉直到混合物達到pH 11 , 之後用氯仿(4x40mL)萃取 , 透過硫酸鎂乾燥及濃縮 , 獲得橘色油狀物(5) (0.329g , 78%)。

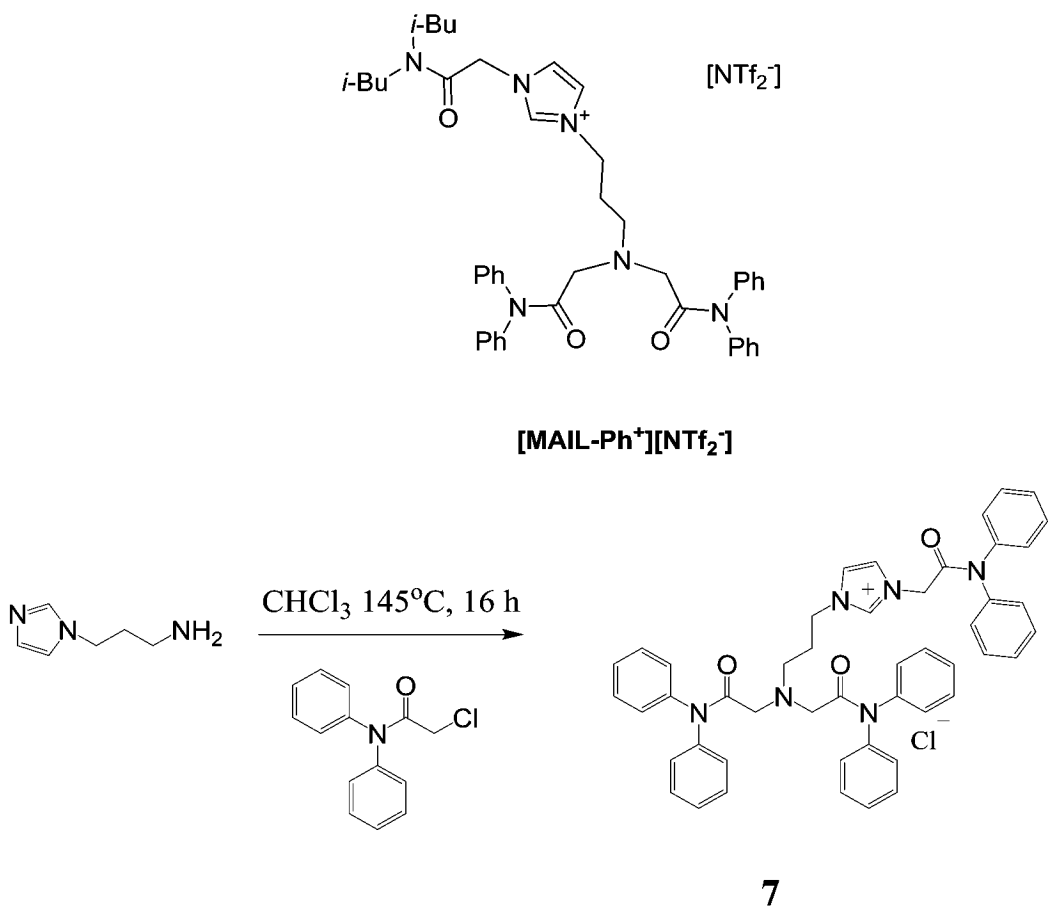


【0140】於一高壓容器中加入 5 (0.257g , 1.54mmol)、三乙胺(0.623g , 6.16mmol)、N,N-二異丁基-2-氯乙醯胺(0.950g , 4.62mmol)及氯仿(5mL)。塞住容器 , 在 140℃ 之油浴上攪拌 16 個小時。用 pH1 HCl (40mL)、Na₂CO₃ (2x40mL)然後水(4x40mL)洗滌反應混合物。透過硫酸鎂乾燥有機層 , 然後在真空中濃縮獲得黏稠暗棕色液體(6) (0.648g , 59%)。



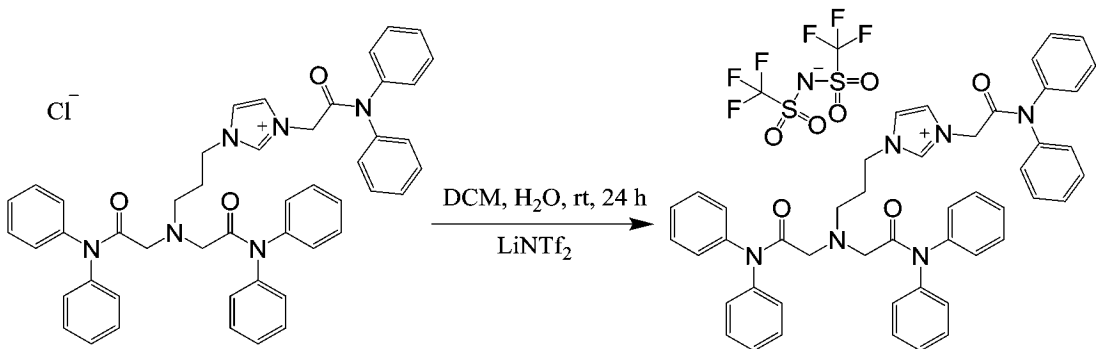
【0141】於一圓底燒瓶中加入 **6** (0.6255g , 0.88mmol) , 接著DCM (50mL) 。加入LiNTf₂ (0.7572g , 2.64mmol) , 接著水(50mL) 。在室溫下攪拌反應混合物24 個小時。除去水層, 用去離子水(4x40mL)洗滌有機層。透過硫酸鎂乾燥有機層並濃縮。使產物乾燥一整夜, 獲得黑色黏稠液體, [MAIL-6C⁺][NTf₂⁻] , (0.7467g , 89%) 。

[MAIL-Ph⁺][NTf₂⁻] :



【0142】於一高壓容器中加入1-(3-胺基丙基)咪唑 (0.200g , 1.60mmol) 、三乙胺(0.647g , 6.39mmol) 、2- 氯-N,N-二苯乙醯胺(1.18g , 4.49mmol)及氯仿(5mL) 。將 容器塞住, 然後在145℃之油浴上攪拌16個小時。用pH1 HCl (15mL) , 然後水(4x150mL)洗滌反應混合物。透過

硫酸鎂乾燥有機層且於真空中濃縮，獲得橘色/棕色固體
(7) (0.883g，70%)。



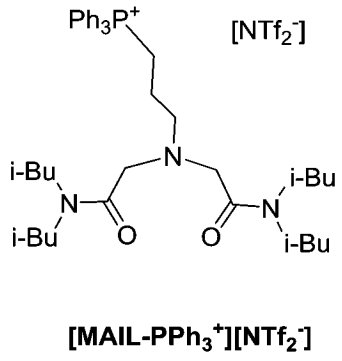
7

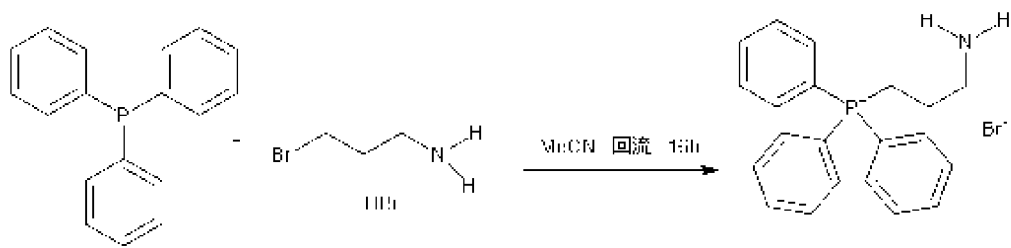
【0143】於 50mL 圓底燒瓶 中 加 入 7 (0.444g，0.560mmol)，接著DCM (20mL)。加入LiNTf₂ (0.484g，1.69mmol)，接著去離子水(20mL)。在室溫下攪拌反應混合物24個小時。除去水相，用去離子水(5x15mL)洗滌有機層。透過硫酸鎂乾燥有機層並濃縮。將產物乾燥一整夜，獲得黏稠棕色液體，[MAIL-Ph⁺][NTf₂⁻]，(0.351g，65%)。

【0144】亦利用離子交換合成亞磷酸根離子液體 [MAIL⁺][R₂P(O)O⁻] (R=2,4,4-三甲戊基)。

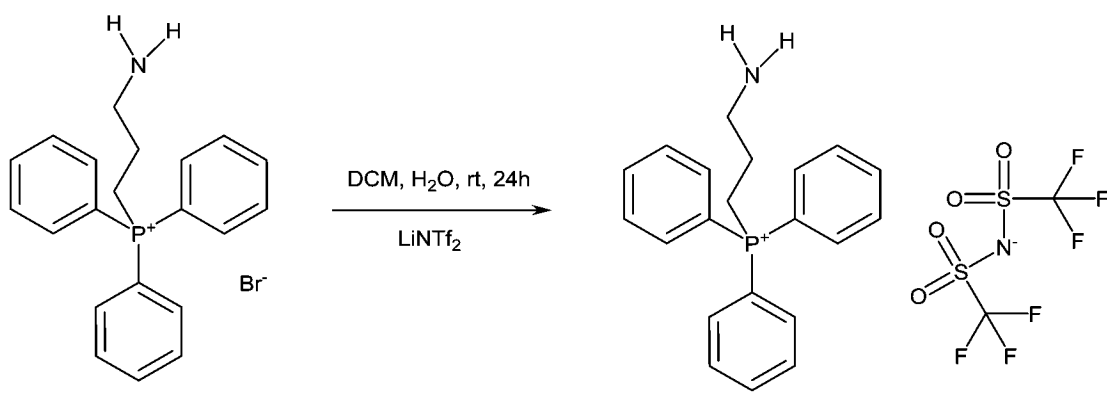
鎘離子液體之合成

[MAIL-PPh₃⁺][NTf₂⁻]:

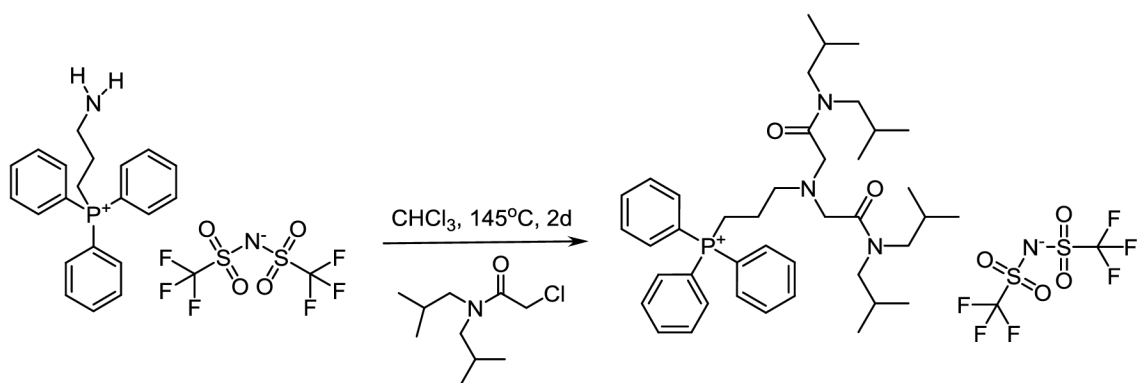




【0145】於一配備磁攪拌子之50mL圓底燒瓶中加入三苯膦(0.836g，3.19mmol)、3-溴丙胺氫溴酸鹽(1.00g，4.57mmol)及乙腈(25mL)。之後將懸浮液加熱，並在回流下攪拌16個小時。使反應冷卻至室溫，在減壓下除去溶劑，之後在真空中乾燥所產生的白色固體，且在沒有進一步純化之情況下用於隨後的步驟(1.01g，79%)。

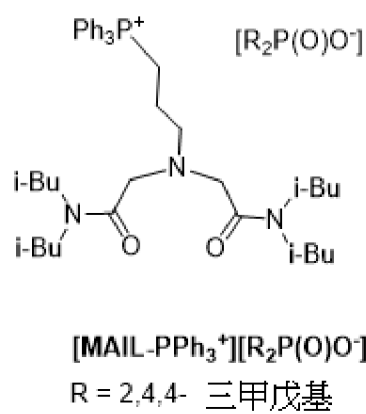


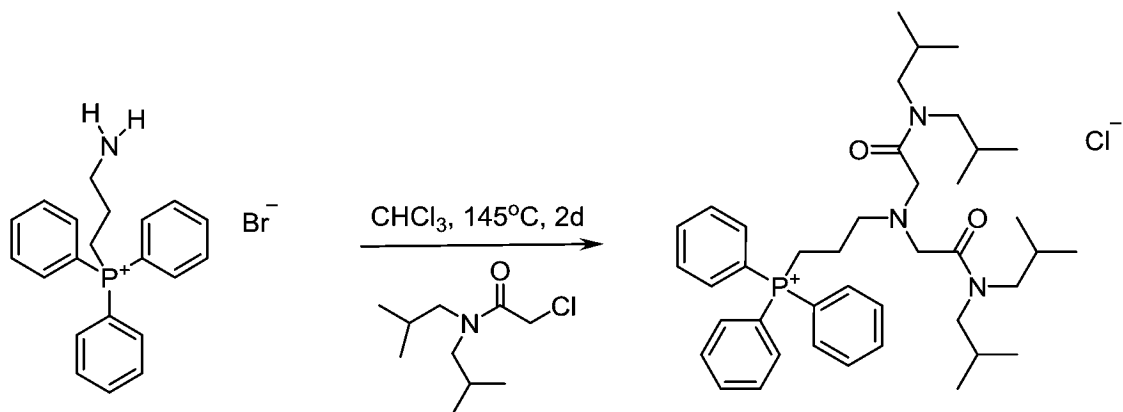
【0146】於50mL圓底燒瓶中加入(3-胺基丙基)(三苯基)溴化磷(1.01g，0.252mmol)，接著DCM (20mL)。加入 LiNTf_2 (2.17g，7.55mmol)，接著去離子水(20mL)。在室溫下攪拌該反應混合物24個小時。除去水層，並用去離子水(5x15mL)洗滌有機層。透過硫酸鎂乾燥有機層，然後濃縮。使產物乾燥一整夜，獲得白色固體(1.26g，84%)。



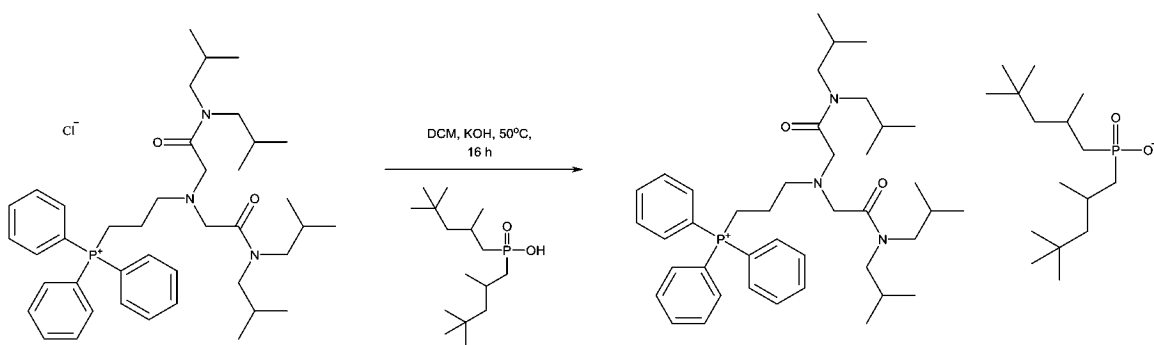
【0147】於一高壓容器中加入(3-胺基丙基)(三苯基)磷雙三氟甲磺醯亞胺(0.200g，0.333mmol)、三乙胺(0.135g，1.33mmol)、N,N-二異丁基-2-氯乙醯胺(0.137g，0.666mmol)及氯仿(5mL)。將容器塞住，然後在145℃之油浴上攪拌48個小時。用pH1 HCl(15mL)，然後水(4x150mL)洗滌反應混合物。透過硫酸鎂乾燥有機層，然後在真空中濃縮，獲得黏稠暗棕色液體，[MAIL-PPh₃⁺][NTf₂⁻]，(0.282g，90%)。

[MAIL-PPh₃⁺][R₂P(O)O⁻]：





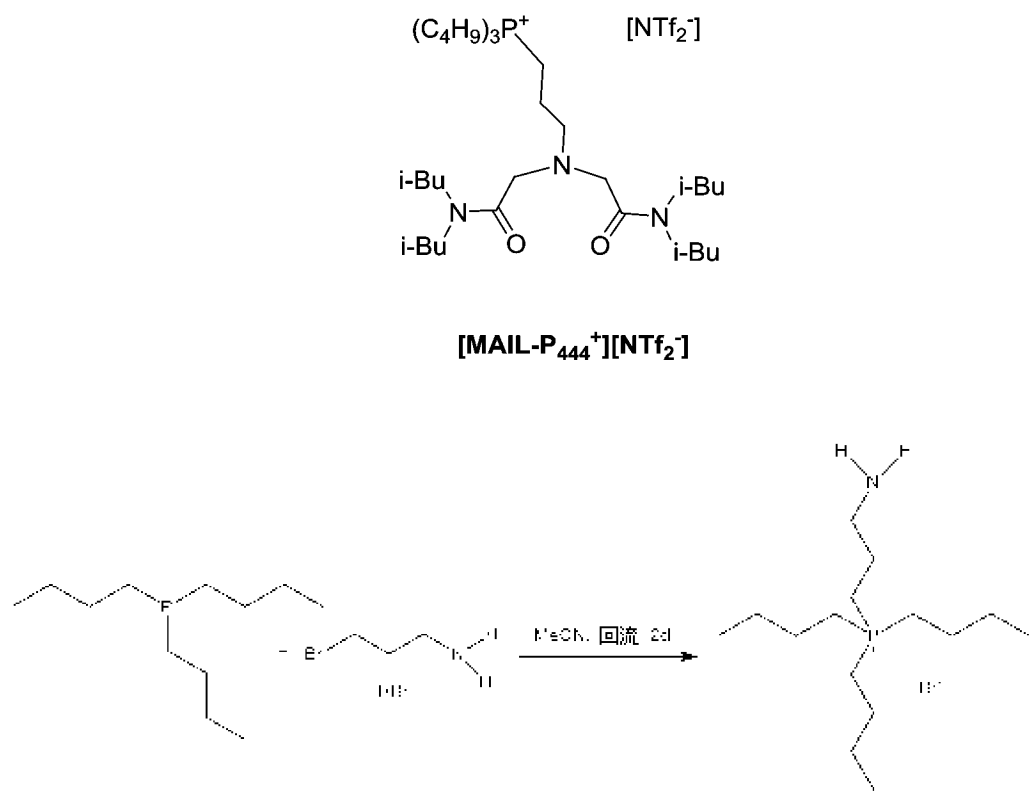
【0148】於一高壓容器中加入(3-胺基丙基)(三苯基)溴化磷(1.01g，2.53mmol)、三乙胺(1.03g，10.1mmol)、N,N-二異丁基-2-氯乙醯基(1.04g，5.07mmol)及氯仿(5mL)。將容器塞住，然後在 145°C 之油浴上攪拌48個小時。用pH1 HCl (15mL)，然後水(4x150mL)洗滌反應混合物。透過硫酸鎂乾燥有機層，之後在真空中濃縮，獲得黏稠暗棕色液體(0.981g，56%)。



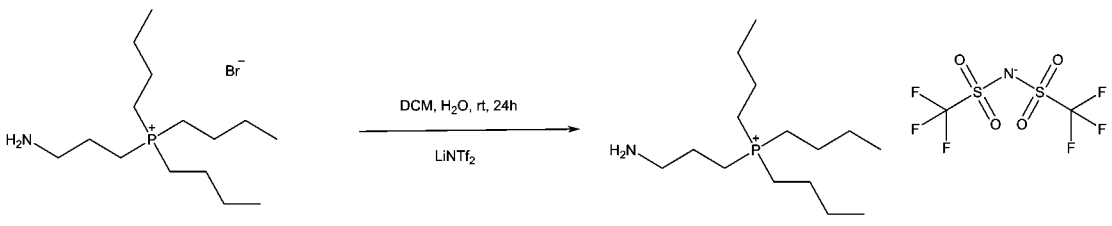
【0149】於 50mL 圓底燒瓶 中 加 入 二 醯 胺 鎂 (0.898g，1.29mmol)，接著DCM (20mL)。加入 $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (R=2,4,4-三甲戊基) (0.356g，1.29mmol)，接著KOH溶液(40%，20mL)。在 50°C 下攪拌反應混合物16個小時。

除去水層，然後用去離子水(5x15mL)洗滌有機層。透過硫酸鎂乾燥有機層並濃縮。使產物乾燥一整夜，獲得白色固體，[MAIL-PPh₃⁺][R₂P(O)O⁻]，(0.943g，77%)。

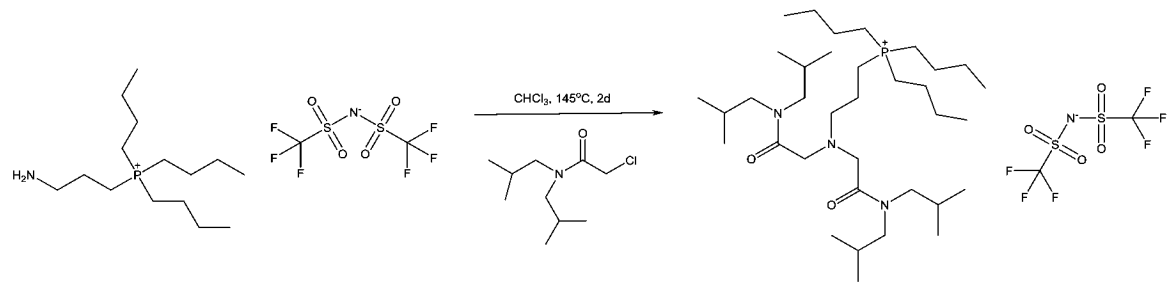
[MAIL-P₄₄₄⁺][NTf₂⁻]：



【0150】於配備磁攪拌子之50mL圓底燒瓶中加入三丁基磷(0.823g，4.07mmol)、3-溴丙胺氫溴酸鹽(0.890g，4.07mmol)及乙腈(25 mL)。之後將懸浮液加熱，並在回流下攪拌48個小時。使反應冷卻至室溫，且在減壓下除去溶劑，之後於真空中乾燥所產生的油狀物，然後在沒有進一步純化之情況下用於後續的步驟(1.24g，89%)。

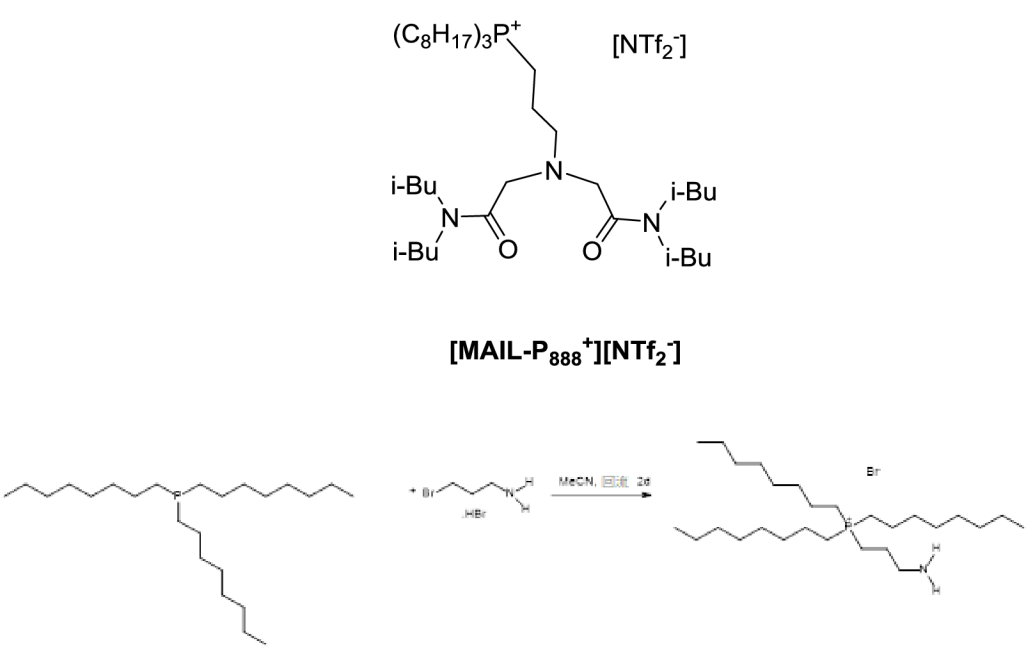


【0151】於50mL圓底燒瓶中加入(3-胺丙基)(三丁基)溴化鎘(0.559g，1.64mmol)，接著DCM (20mL)。加入LiNTf₂ (1.41g，4.93mmol)，接著去離子水(20mL)。在室溫下攪拌反應混合物24個小時。除去水相及用去離子水(5x15mL)洗滌有機層。透過硫酸鎂乾燥有機層並濃縮。使產物乾燥一整夜，獲得無色油狀物(0.304g，34%)。

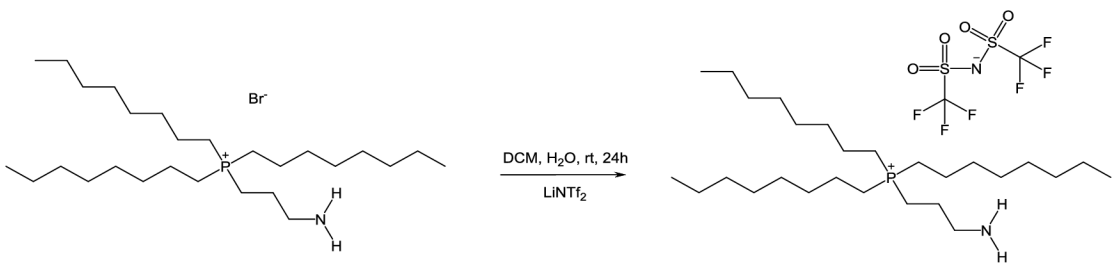


【0152】於一高壓容器中加入(3-胺丙基)(三丁基)鎘雙三氟甲磺醯亞胺(0.200g，0.370mmol)、三乙胺(0.150g，1.48mmol)、N,N-二異丁基-2-氯乙醯胺(0.152g,0.740mmol)及氯仿(5mL)。將容器塞住，在145℃之油浴上攪拌48個小時。用pH1 HCl (15mL)，然後水(4x150mL)洗滌反應混合物。透過硫酸鎂乾燥有機層並於真空中濃縮，獲得黏稠暗棕色液體，[MAIL-P₄₄₄⁺][NTf₂⁻]，(0.250g，77%)。

[MAIL-P₈₈₈⁺][NTf₂⁻]:

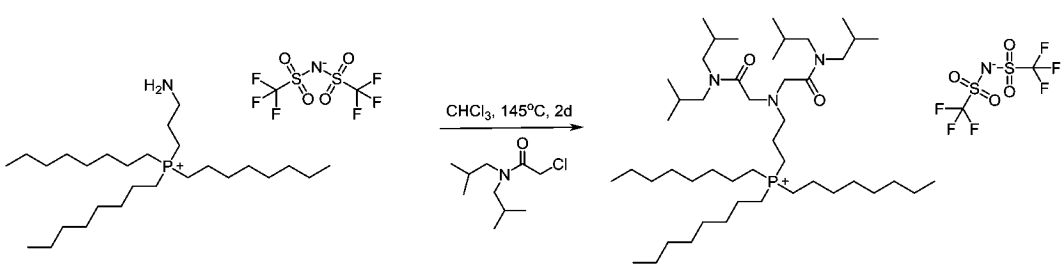


【0153】於配備磁攪拌子之50mL圓底燒瓶中加入三辛基磷(0.872g，2.35mmol)、3-溴丙胺氫溴酸鹽(0.500g，2.28mmol)及乙腈(25mL)。之後將懸浮液加熱且在回流下攪拌48個小時。使反應冷卻至室溫，且在減壓下除去溶劑，之後在真空中乾燥所產生的油狀物，在沒有進一步純化之情況下用於後續的步驟(0.889g，85%)。



【0154】於50mL圓底燒瓶中加入(3-胺丙基)(三辛基)溴化磷(0.564g，1.11mmol)，接著DCM (20mL)。加入LiNTf₂ (0.954g，3.32mmol)，接著去離子水(20mL)。在室溫下攪拌反應混合物24個小時。除去水層，用去離子

水(5x15mL)洗滌有機層。透過硫酸鎂乾燥有機層並濃縮。使產物乾燥一整夜，獲得無色油狀物(0.542g，69%)。



【0155】於高壓容器中加入(3-胺丙基)(三辛基)鏷雙三氟甲磺醯亞胺(0.200g，0.282mmol)、三乙胺(0.114g，1.13mmol)、N,N-二異丁基-2-氯乙醯胺(0.116g，0.564mmol)及氯仿(5mL)。將容器塞住，在145℃之油浴上攪拌48個小時。用pH1 HCl(15mL)，然後水(4x150mL)洗滌反應混合物。透過硫酸鎂乾燥有機層且在真空中濃縮，獲得黏稠暗棕色液體，[MAIL-P₈₈₈⁺][NTf₂⁻]，(0.313g，99%)。

範例2：使用[MAIL⁺][NTf₂⁻]液-液萃取稀土金屬
用於萃取稀土金屬之一般程序

【0156】讓等體積(2至5ml)的離子液體萃取劑(配製於[P₆₆₆₍₁₄₎⁺][NTf₂⁻]中之[MAIL⁺][NTf₂⁻])與含有稀土金屬配製於HCl中之酸性水溶液料液，在腕式振盪器上平衡15至30分鐘。離心分離出各相，使用感應耦合電漿發射光譜技術(ICP-OES)分析水相之稀土金屬含量，然而可理解的是，可使用任何適合的分析技術。使用ICP-OES測量，透過質量平衡測定萃取至離子液體(有機)相中之稀土金屬

的比例。

【0157】個別稀土金屬之分配率，測定為其在離子液體相中之濃度對其在水相中之濃度(萃餘物)的比值。 $D_M = [M]_{IL} / [M]_{Aq}$ ，其中IL代表離子液體相，而Aq代表水相(萃餘物)。

【0158】對於個別稀土金屬對的分離因素(SF)，表示為第一稀土金屬之分配率與第二稀土金屬之分配率的比值。例如，鐿對釹之分離因素 $= D_{Dy} / D_{Nd}$ 。可理解的是，從獨立獲得的分配率估算而得之分離因素，將低於在競爭性分離期間之稀土金屬混合物之分離期間獲得的實際的分離因素(如下文之例示說明)。

【0159】根據上文之一般程序，在使用配製於 $[P_{666(14)}^+][NTf_2^-]$ 中之0.0075M $[MAIL^+][NTf_2^-]$ 與具有相關稀土金屬氯化物之200mg/l (ppm) HCl溶液(其中200ppm意指溶液中元素金屬的濃度)之分離萃取中，獲得個別的稀土金屬之分配率。圖1顯示各稀土金屬之分配率作為pH之函數的曲線圖，顯示出根據本發明之離子液體可用於在一系列的pH值範圍內萃取稀土金屬。

【0160】亦經由以上的方法，使用配製於 $[P_{666(14)}^+][NTf_2^-]$ 中之0.0075M的離子液體 $[MAIL^+][R_2P(O)O^-]$ 、 $[MAIL-6C^+][NTf_2^-]$ 及 $[MAIL-Ph^+][NTf_2^-]$ 進行稀土金屬之分離。亦發現此等離子液體可在pH1至pH4下差異萃取稀土金屬，如圖3、4及5所示。

離子液體之回收再利用

【0161】使用配製於 $[P_{666(14)}^+][NTf_2^-]$ 中之0.025M $[MAIL^+][NTf_2^-]$ ，在pH4下從Dy水溶液(180ppm)中萃取出Dy (萃取>95%)，然後使用HCl (1：1離子液體對反萃溶液比)在pH 1下接觸4次反萃該離子液體。用去離子水洗滌離子液體，將pH提高到7，然後用於進一步的萃取。與第一次萃取相比，萃出的Dy量掉了約20%，但在經過四次之後的萃取仍保持恆定位準。

Dy與Nd之分離

【0162】根據上述之一般程序，用離子液體萃取劑(配製於 $[P_{666(14)}^+][NTf_2^-]$ 中之0.005M $[MAIL^+][NTf_2^-]$)，在pH3下萃取含有 $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ (60mg/l (ppm) Dy)與 $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ (1400mg/l (ppm) Nd)之HCl水溶液。單次接觸(萃取)獲得 $D_{Dy}=13.45$ 、 $D_{Nd}=0.0124$ ，得到 SF_{Dy-Nd} 為1085。

【0163】此分離因素(1085)顯著地高於表1所示的，利用先前技術之系統對Dy/Nd分離所獲得之分離因素(最大239)。

【0164】使用配製於 $[P_{666(14)}^+][NTf_2^-]$ 中之0.0075M離子液體，在pH2下重複以上之分離。使用 $[MAIL^+][NTf_2^-]$ 、 $[MAIL^+][R_2P(O)O^-]$ 、 $[MAIL-6C^+][NTf_2^-]$ 、 $[MAIL-P_{444}^+][NTf_2^-]$ 、 $[MAIL-P_{888}^+][NTf_2^-]$ 、 $[MAIL-PPh_3^+][NTf_2^-]$ 及 $[MAIL-PPh_3^+][R_2P(O)O^-]$ 進行萃取，結果示於表2中。可

看出本文所述的離子液體可用於從Nd中完全選擇性地萃取出Dy。亦觀察到，在pH1.8下使用[MAIL⁺][NTf₂⁻]、[MAIL⁺][R₂P(O)O⁻]及[MAIL-6C⁺][NTf₂⁻]，可從Nd中完全選擇性地萃取出Dy，萃出超過50%的Dy。

表2

離子液體	Dy萃取 %	Nd萃取 %
[MAIL ⁺][NTf ₂ ⁻]	82	0
[MAIL ⁺][R ₂ P(O)O ⁻]	86.5	0
[MAIL-6C ⁺][NTf ₂ ⁻]	83	0
[MAIL-P ₄₄₄ ⁺][NTf ₂ ⁻]	89	0
[MAIL-P ₈₈₈ ⁺][NTf ₂ ⁻]	87	0
[MAIL-PPh ₃ ⁺][NTf ₂ ⁻]	90	0.6
[MAIL-PPh ₃ ⁺][R ₂ P(O)O ⁻]	90	0

Eu與La之分離

【0165】根據以上所述的一般程序，用離子液體萃取劑（配製於[P₆₆₆₍₁₄₎⁺][NTf₂⁻]中之0.005M [MAIL⁺][NTf₂⁻])，在pH3下萃取含有EuCl₃.6H₂O (65mg/l (ppm) Eu)及LaCl₃.7H₂O (470mg/l (ppm) La)之HCl水溶液。單次接觸(萃取)獲得D_{Eu}=9.3、D_{La}=0.044，得到SF_{Eu-La}為211。

Tb與Ce之分離

【0166】根據以上所述的一般程序，用離子液體萃取劑（配製於[P₆₆₆₍₁₄₎⁺][NTf₂⁻]中之0.0075M [MAIL⁺][NTf₂⁻])，在pH3下萃取含有TbCl₃.6H₂O (530 mg/l (ppm) Tb)及CeCl₃.6H₂O (950 mg/l (ppm) Ce)之HCl水溶液。單次接觸(萃取)獲得D_{Tb}=11.2、D_{Ce}=0.068，得到SF_{Tb-Ce}為162。

範例3：從[MAIL⁺][NTf₂⁻]中反萃稀土金屬

【0167】在3次連續的接觸中，從包含配製於 $[P_{666(14)}^+][NTf_2^-]$ 中之 $[MAIL^+][NTf_2^-]$ (0.0075M)、pH 0.25之有機相中反萃出Dy(III) (80ppm)。將有機相與等體積的HCl水溶液(0.55M)接觸，在腕式振盪器上平衡15至30分鐘。在第一次接觸中反萃出67ppm的Dy(III)，在第二次接觸中反萃出10ppm，而在第三次接觸中反萃出2ppm。

【0168】相似地，從圖1中之分配率的觀察，很清楚地，酸度越高，如Tm、Yb及Lu之重稀土金屬具有顯著降低的分配因素。因此，亦預期可在相對高的pH值下從本發明之離子液體中反萃出重稀土金屬。

【0169】以上範例顯示，使用根據本發明之離子液體，可獲得主要稀土金屬對(如，Nd/Dy：Nd-Dy磁鐵、Eu/La：白燈磷光體、Tb/Ce：綠燈磷光體)間之分離因素大幅的增加。相較於習知技藝之系統，亦有利於在相對高的pH下從離子液體中反萃出稀土金屬。

【0170】不欲受任何特定理論之約束，但一般認為因為較疏水性的雙配位稀土金屬物種 $M.([MAIL^+][NTf_2^-])_2$ 形成之增加高於單配位物種 $M.([MAIL^+][NTf_2^-])$ ，使得在較重的稀土金屬中觀察到分配率之增加，比在較輕的稀土金屬中更明顯。據信，在分離期間，較疏水性之物種更易被萃取進入有機相，導致分配率增加。

【0171】核磁共振、紅外質譜研究顯示出，Lu與離子液體之溶液中的雙配位物種，比La與離子液體之溶液中的豐富，使得本發明之離子液體達到重與輕稀土金屬間之區

別更顯著。

【0172】此外，錯合物 $\text{LaCl}_3 \cdot ([\text{MAIL}^+][\text{Cl}^-])_2$ 與 $\text{LuCl}_3 \cdot ([\text{MAIL}^+][\text{Cl}^-])_2$ 之優化的幾何形狀顯示，在 La ($\sim 2.9 \text{ \AA}$ ，非鍵結) 之情況下，離子液體陽離子之三級中心氮與金屬間之距離遠大於在 Lu ($\sim 2.6 \text{ \AA}$ ，鍵結) 之情況，此亦支持了離子液體與較輕的稀土金屬之鍵結較弱。同時，在二種情況下，推電子基團(在這種情況下是醯胺)均以非常相似的方式連接至鍵結金屬的氮原子。此結果顯示，具有三級氮供體之離子液體陽離子的中心模體，對較重與較輕的稀土金屬間所獲得的區分以及因此產生的選擇性之改善很重要。

範例4：稀土金屬氧化物之製備

【0173】使包含 Dy 之 HCl 反萃水溶液組成物與草酸在室溫及壓力下接觸。攪拌該混合物。草酸鎔 ($\text{Dy}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) 從該溶液中沉澱出來。利用過濾分離該沉澱物與該酸性反萃溶液，然後用水洗滌。在 1000°C 下煅燒草酸鎔沉澱物，獲得氧化鎔 (Dy_2O_3)。

範例5：從磁鐵樣本中萃取稀土金屬

【0174】取得粉末狀之含稀土金屬的磁鐵樣本，並如下將其轉換成氯化物形式。將磁鐵進料溶於 $2\text{M H}_2\text{SO}_4$ 中。利用過濾除去未溶解的雜質。在 60°C 下使用氫氧化銨將 pH 提高至 1.5。在 60°C 下，稀土硫酸鹽從溶液中脫出，留下硫酸鐵雜質在溶液中。將分離的稀土硫酸鹽轉換成草酸鹽(藉由與草酸接觸並用水洗滌稀土草酸鹽)，且在 900°C

下煅燒以形成稀土氧化物。經由浸入HCl溶液將稀土氧化物轉換成稀土氯化物，並結晶。

【0175】製備0.2g 稀土氯鹽配製於50mL pH2 溶液 (HCl)中之進料溶液。該進料溶液具有20.93ppm之Dy及1573.81ppm之Nd的起始濃度。

【0176】如範例2中所述的，使用配製於 $[P_{666(14)}^+][NTf_2^-]$ 中之0.0075M $[MAIL^+][NTf_2^-]$ 或 $[MAIL^+][R_2P(O)O^-]$ ，在pH2下進行分離萃取。發現在4次接觸後，該二種離子液體均於溶液中萃取出超過90%的Dy，而萃取出小於5%的Nd。



202000928

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

稀土金屬氧化物之製備技術

【英文發明名稱】

RARE EARTH METAL OXIDE PREPARATION

【中文】

一種用於從一或多種稀土金屬之混合物中萃取稀土金屬之方法，該方法包含使該稀土金屬之酸性溶液與包含離子液體之組成物接觸，以形成一水相及該稀土金屬已被選擇地萃入其中之一非水相；從該非水相中回收該稀土金屬；及將該回收的稀土金屬加工成稀土金屬氧化物。

【英文】

A method for extracting a rare earth metal from a mixture of one or more rare earth metals, said method comprising contacting an acidic solution of the rare earth metal with a composition which comprises an ionic liquid to form an aqueous phase and a non-aqueous phase into which the rare earth metal has been selectively extracted; recovering the rare earth metal from the non-aqueous phase; and processing the recovered rare earth metal into a rare earth metal oxide.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明申請專利範圍】

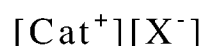
【第1項】 一種用於從稀土金屬之混合物製備稀土金屬氧化物之方法，該方法包含：

使該稀土金屬之酸性溶液與包含離子液體之組成物接觸，形成一水相及該稀土金屬已被選擇地萃入其中之一非水相；

從該非水相中回收該稀土金屬；及

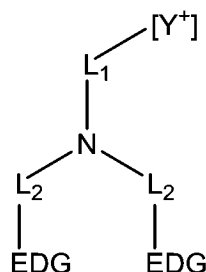
將該回收的稀土金屬加工成稀土金屬氧化物，

其中該離子液體具有下式：



其中：

$[\text{Cat}^+]$ 代表具有以下結構之陽離子物種：



其中： $[\text{Y}^+]$ 包含選自下列之基團：銨、苯并咪唑鎗 (benzimidazolium)、苯并呋喃鎗 (benzofuranium)、苯并噻吩鎗 (benzothiophenium)、苯并三唑鎗 (benzotriazolium)、硼雜環戊烯鎗 (borolium)、吡啶鎗 (cinnolinium)、二氮雜二環癸烯鎗 (diazabicyclodecenium)、二氮雜二環壬烯鎗 (diazabicyclononenium)、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷鎗 (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium)、二氮雜二環-十一碳

烯鎧 (diazabicyclo-undecenium) 、 二 噻 唑 鎧 (dithiazolium)、呋喃鎧(furanium)、胍鎧(guanidinium)、咪唑鎧(imidazolium)、吲唑鎧(indazolium)、二氫吲唑鎧(indolinium)、吲唑鎧(indolium)、哌啶鎧(morpholinium)、氧硼雜環戊烯鎧(oxaborolium)、氧磷雜環戊烯鎧(oxaphospholium)、噁唑鎧(oxazinium)、噁唑鎧(oxazolium)、異噁唑鎧(iso-oxazolium)、噁噻唑鎧(oxothiazolium)、磷雜環戊烯鎧(phospholium)、磷、酞吡鎧(phthalazinium)、哌嗪鎧(piperazinium)、哌啶鎧(piperidinium)、吡喃鎧(pyranium)、吡嗪鎧(pyrazinium)、吡唑鎧(pyrazolium)、嗒吡鎧(pyridazinium)、吡啶鎧(pyridinium)、嘧啶鎧(pyrimidinium)、吡咯烷鎧(pyrrolidinium)、吡咯鎧(pyrrolium)、喹啉鎧(quinazolinium)、喹啉鎧(quinolinium)、異喹啉鎧(iso-quinolinium)、喹噁啉鎧(quinoxalinium)、奎寧環鎧(quinuclidinium)、硒唑鎧(selenazolium)、鎧、四唑鎧(tetrazolium)、噻二唑鎧(thiadiazolium)、異噻二唑鎧(iso-thiadiazolium)、噻吡鎧(thiazinium)、噻唑鎧(thiazolium)、異噻唑鎧(iso-thiazolium)、噻吩鎧(thiophenium)、硫脲鎧(thiuronium)、三吡鎧(triazinium)、三唑鎧(triazolium)、異三唑鎧(iso-triazolium)及脲鎧(uronium)基團；

各EDG代表一推電子基團；及

L₁代表選自C₁₋₁₀烷二基、C₂₋₁₀烯二基、C₁₋₁₀二烷基醚

及C₁₋₁₀二烷基酮基團之連接基團；

各L₂代表獨立地選自C₁₋₂烷二基、C₂烯二基、C₁₋₂二烷基醚及C₁₋₂二烷基酮基團之連接基團；及

[X⁻]代表陰離子物種。

【第2項】 如請求項1之方法，其中經由用較佳地具有1或更低及較佳地0或更高的pH之諸如鹽酸或硝酸水溶液的酸性反萃溶液作反萃以從該非水相中回收該稀土金屬，來獲得包含該回收的稀土金屬之酸性反萃溶液。

【第3項】 如請求項2之方法，其中將該回收的稀土金屬加工成稀土金屬氧化物包含：

使該包含回收的稀土金屬之酸性反萃溶液與草酸接觸，獲得稀土金屬草酸鹽；及

例如經由煅燒，將該稀土金屬草酸鹽轉換成該稀土金屬氧化物。

【第4項】 如請求項3之方法，其中該包含回收的稀土金屬之酸性反萃溶液與該草酸在室溫下(如在15至30°C之溫度下)接觸。

【第5項】 如請求項3或請求項4之方法，其中在至少500°C，較佳地至少700°C及更佳地至少900°C之溫度下煅燒該稀土金屬草酸鹽。

【第6項】 如請求項1至5中任一項之方法，其中該方法進一步包含將該稀土金屬氧化物加工成磁鐵。

【第7項】 如請求項1至6中任一項之方法，其中該酸性溶液包含一第一稀土金屬及一第二稀土金屬，及該方法

包含：

(a)優先將該第一稀土金屬分配進入該非水相中，從該非水相中回收該第一稀土金屬，及將該回收的第一稀土金屬加工成稀土金屬氧化物。

【第8項】 如請求項7之方法，其中該方法進一步包含在步驟(a)中從該酸性溶液分離出該非水相；及

(b)使排空該第一稀土金屬之酸性溶液與包含離子液體之組成物接觸，及任擇地從其中回收該第二稀土金屬；

及較佳地其中在步驟(a)中從該非水相中回收該第一稀土金屬，且回收再利用該非水相並作為步驟(b)中之組成物；和/或

該酸性溶液在步驟(a)中具有低於 3.5 的 pH，而該酸性溶液在步驟(b)中具有高於 3.5 之 pH。

【第9項】 如請求項8之方法，其中該方法進一步包含從該非水相中回收該第二稀土金屬，及將該回收的第二稀土金屬加工成稀土金屬氧化物。

【第10項】 如請求項7至9中任一項之方法，其中：
該第一稀土金屬是鐿，而該第二稀土金屬是釹；或
該第一稀土金屬是鎔，而該第二稀土金屬是鐳。

【第11項】 如請求項1至10中任一項之方法，其中：
從其中萃取出稀土金屬之酸性溶液具有2至4之pH；
該組成物以0.5：1至2：1，較佳地0.7：1至1.5：1，

更佳地0.8：1至1.2：1，例如1：1之體積比加入該酸性溶液中；

在使該組成物與該稀土金屬之酸性溶液接觸之前，先用具有與該稀土金屬之酸性溶液相同pH之酸性溶液平衡該組成物；

使該酸性溶液與該組成物接觸1至40分鐘，較佳地5至30分鐘；和/或

該方法包含接觸及物理性混合該稀土金屬之酸性溶液與該組成物。

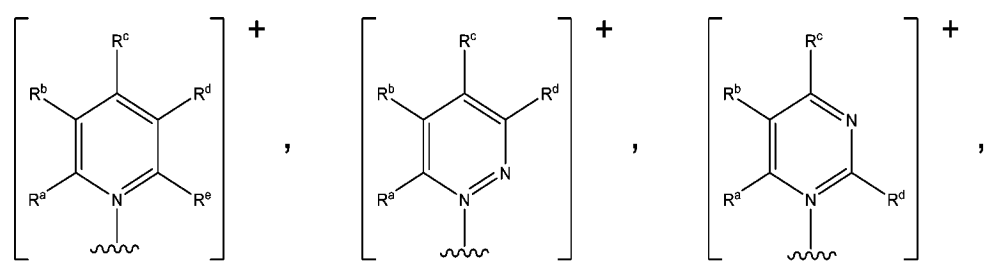
【第12項】如請求項1至11中任一項之方法，其中當連接L₁至各L₂之氮與一個EDG均配位至金屬時，由該氮、L₂、該EDG及該金屬形成的環是5或6員環，較佳地5員環。

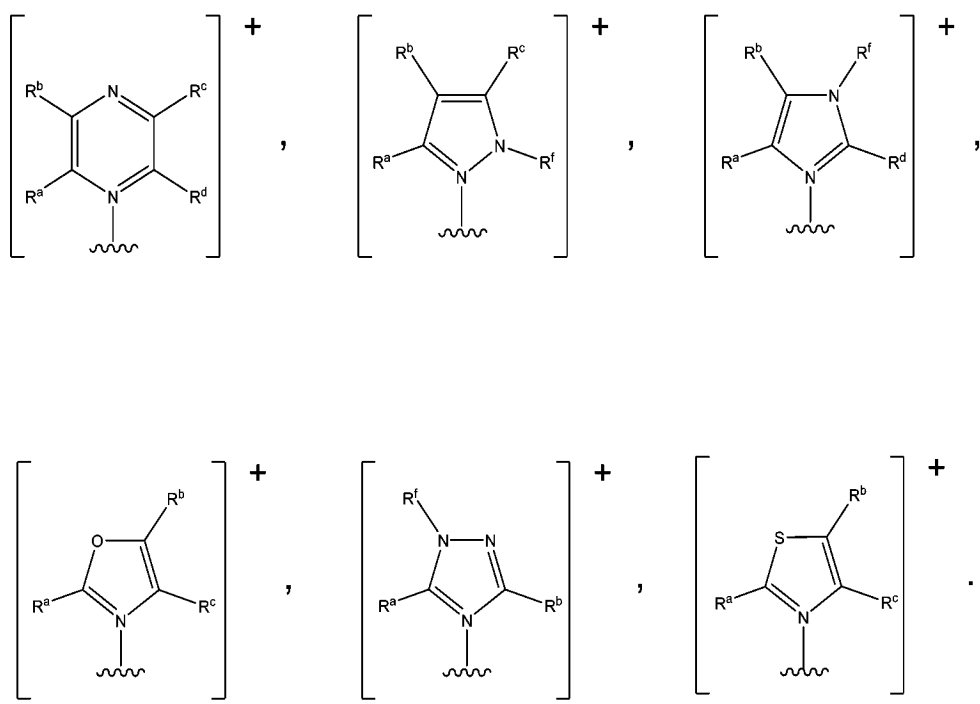
【第13項】如請求項1至12中任一項之方法，其中[Y⁺]代表：

選自下列之非環狀陽離子：

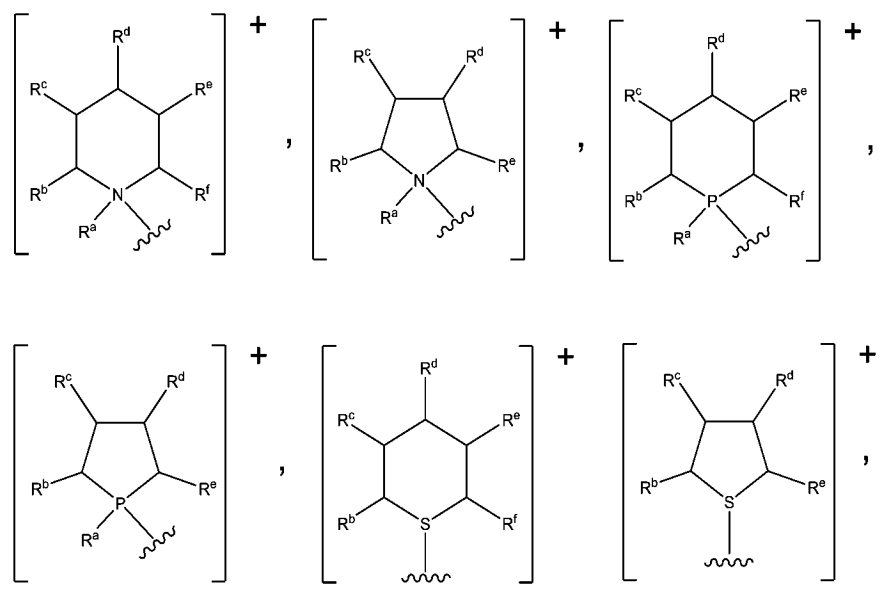
$[-N(R^a)(R^b)(R^c)]^+$ 、 $[-P(R^a)(R^b)(R^c)]^+$ 及 $[-S(R^a)(R^b)]^+$ ，其中：R^a、R^b及R^c各獨立地選自任擇地取代的C₁₋₃₀烷基、C₃₋₈環烷基及C₆₋₁₀芳基基團；

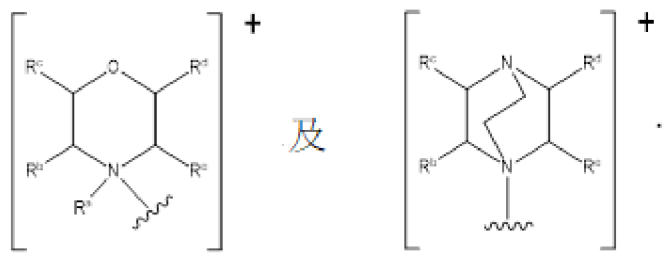
或選自下列之環狀陽離子：





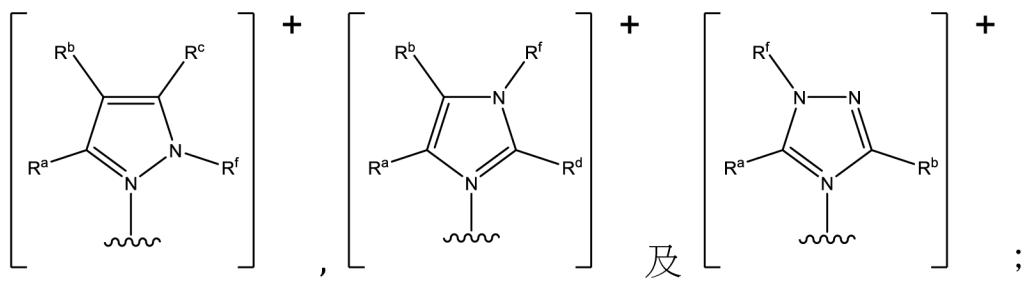
其中， R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及 R^f 各獨立地選自：氫及任擇地取代的 C_{1-30} 烷基、 C_{3-8} 環烷基及 C_{6-10} 芳基基團，或 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 及 R^e 中任二個附著於鄰接碳原子而形成一任擇地取代的亞甲基鏈- $(CH_2)_q$ -，其中 q 是 3 至 6；或具有下式之飽和雜環陽離子：



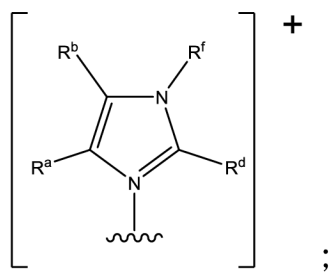


其中， R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及 R^f 各獨立地選自：氫及任擇地取代的 C_{1-30} 烷基、 C_{3-8} 環烷基及 C_{6-10} 芳基基團，或 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 及 R^e 中任二個附著於鄰接碳原子而形成一任擇地取代的亞甲基鏈- $(CH_2)_q$ -，其中 q 是 3 至 6。

【第14項】如請求項13之方法，其中 $[Y^+]$ 代表選自下列之環狀陽離子：



及較佳地代表以下之環狀陽離子：



其中較佳地 R^f 是取代的 C_{1-5} 烷基基團，而 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及 R^f 中剩餘的部分獨立地選自 H 及未取代的 C_{1-5} 烷基基團。

【第15項】如請求項1至14中任一項之方法，其中 L_1

代表：

選自 C_{1-10} 烷二基及 C_{1-10} 烯二基基團之連接基團；

較佳地選自 C_{1-5} 烷二基及 C_{2-5} 烯二基基團之連接基團；

更佳地選自 C_{1-5} 烷二基基團之連接基團；

及又更佳地選自 $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 及 $-C_3H_6-$ 之連接基團。

【第16項】如請求項1至15中任一項之方法，其中各 L_2 代表：

獨立地選自 C_{1-2} 烷二基及 C_2 烯二基基團之連接基團；

較佳地獨立地選自 C_{1-2} 烷二基基團之連接基團；

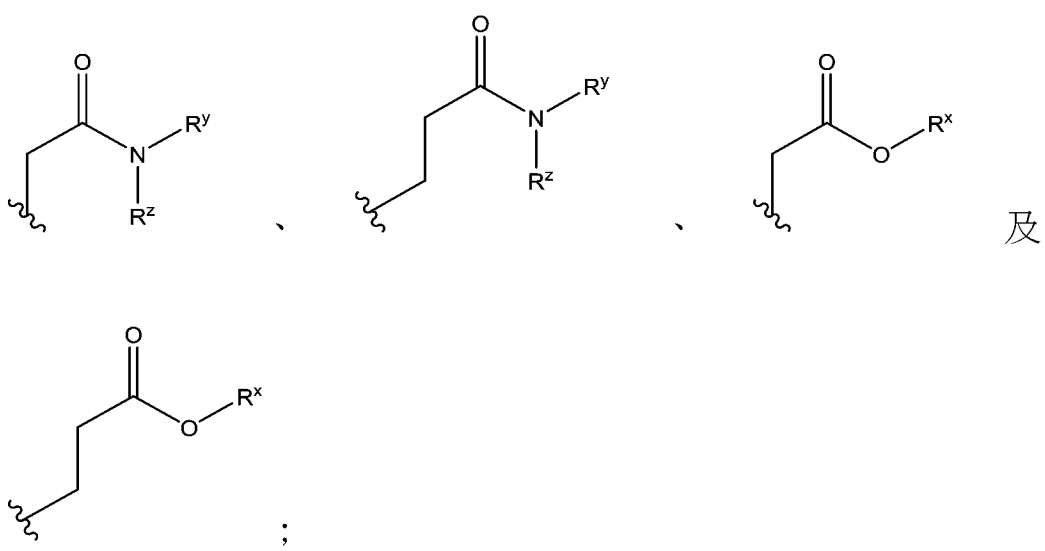
及更佳地獨立地選自 $-CH_2-$ 及 $-C_2H_4-$ 之連接基團。

【第17項】如請求項1至16中任一項之方法，其中各 EDG 代表：

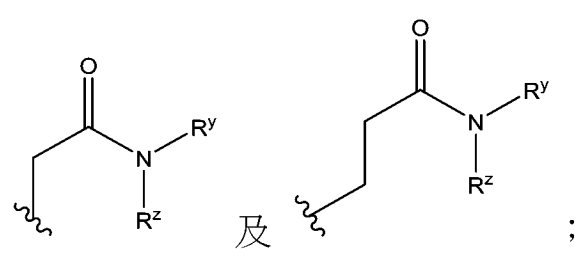
獨立地選自下列之推電子基團： $-CO_2R^x$ 、 $-OC(O)R^x$ 、 $-CS_2R^x$ 、 $-SC(S)R^x$ 、 $-S(O)OR^x$ 、 $-OS(O)R^x$ 、 $-NR^xC(O)NR^yR^z$ 、 $-NR^xC(O)OR^y$ 、 $-OC(O)NR^yR^z$ 、 $-NR^xC(S)OR^y$ 、 $-OC(S)NR^yR^z$ 、 $-NR^xC(S)SR^y$ 、 $-SC(S)NR^yR^z$ 、 $-NR^xC(S)NR^yR^z$ 、 $-C(O)NR^yR^z$ 、 $-C(S)NR^yR^z$ ，其中 R^x 、 R^y 及 R^z 獨立地選自 H 或 C_{1-6} 烷基；

及較佳地，獨立地選自下列之推電子基團： $-\text{CO}_2\text{R}^x$ 及 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^y\text{R}^z$ ，其中 R^x 、 R^y 及 R^z 各獨立地選自 C_{3-6} 烷基。

【第18項】如請求項17之方法，其中各 $-\text{L}_2\text{-EDG}$ 代表獨立地選自下列之推電子基團：

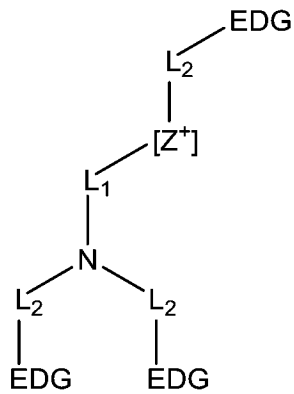


及較佳地選自：



其中 $\text{R}^y=\text{R}^z$ ，及其中 R^x 、 R^y 及 R^z 各選自 C_{3-6} 烷基，較佳地 C_4 烷基，例如i-Bu。

【第19項】如請求項1至18中任一項之方法，其中 $[\text{Cat}^+]$ 代表一或多種具有以下結構之離子物種：



其中：[Z⁺]代表選自下列之基團：鉍、苯并咪唑鎓、
苯并呋喃鎓、苯并噻吩鎓、苯并三唑鎓、硼雜環戊烯鎓、
吡啶鎓、二氮雜二環癸烯鎓、二氮雜二環壬烯鎓、1,4-二
氮雜二環[2.2.2]辛烷鎓、二氮雜二環-十一碳烯鎓、二噻
唑鎓、呋喃鎓、胍鎓、咪唑鎓、吡唑鎓、二氫吡啶鎓、吡
啶鎓、咪啶鎓、氧硼雜環戊烯鎓、氧磷雜環戊烯鎓、噁吡
鎓、噁唑鎓、異噁唑鎓、噁噻唑鎓、磷雜環戊烯鎓、磷、
酞吡鎓、哌吡鎓、哌啶鎓、吡喃鎓、吡啶鎓、吡唑鎓、噻
吡鎓、吡啶鎓、噻啶鎓、吡咯烷鎓、吡咯鎓、喹啉鎓、
喹啉鎓、異喹啉鎓、喹噁啉鎓、奎寧環鎓、硒唑鎓、銻、
四唑鎓、噻二唑鎓、異噻二唑鎓、噻吡鎓、噻唑鎓、異噻
唑鎓、噻吩鎓、硫脲鎓、三吡鎓、三唑鎓、異三唑鎓及脲
鎓基團。

【第20項】如請求項1至19中任一項之方法，其中
[X⁻]代表一或多種選自下列之陰離子物種：

氫氧根、鹵根離子、全鹵根離子、擬鹵根離子、硫酸
根、亞硫酸根、磺酸根、磺醯亞胺、磷酸根、亞磷酸根、
膦酸根、亞膦酸根、甲基化物、硼酸根、羧酸根、唑酸根、

碳酸根、胺基甲酸根、硫代磷酸根、硫代羧酸根、硫代胺基甲酸根、硫代碳酸根、黃原酸根、硫代磺酸根、硫代硫酸根、硝酸根、亞硝酸根、四氟硼酸根、六氟磷酸根及過氯酸根、鹵素金屬酸根、胺基酸、硼酸根、聚氟烷氧鋁酸根；

較佳地選自：

雙三氟甲磺醯亞胺(bistriflimide)、三氟甲磺酸根(triflate)、雙(烷基)亞膦酸根，諸如雙(2,4,4-三甲戊基)亞膦酸根、甲苯磺酸根(tosylate)、過氯酸根、 $[Al(OC(CF_3)_3)_4^-]$ 、四[3,5-雙(三氟甲基)苯基]硼酸根、四(五氟苯基)硼酸根、四氟硼酸根、六氟銻酸根及六氟磷酸根陰離子；

及更佳地選自下列：

雙三氟甲磺醯亞胺、三氟甲磺酸根及雙(2,4,4-三甲戊基)亞膦酸根陰離子。

【第21項】如請求項1至20中任一項之方法，其中該組成物進一步包含一較低黏度的離子液體和/或一或多種有機溶劑。

【第22項】如請求項21之方法，其中：

該組成物中存在之離子液體之陽離子的濃度為至少0.001M，較佳地0.005M至0.01M，例如0.0075M；和/或

該組成物中存在之離子液體之陰離子的濃度為至少0.001M，較佳地0.005M至0.01M，例如0.0075M。

【第23項】如請求項1至22中任一項之方法，其中該方法包含經由使用酸，從稀土金屬之來源浸出該稀土金屬製備該稀土金屬之酸性溶液，該稀土金屬之來源較佳地是礦物或廢材。

【第24項】如請求項23之方法，其中該方法進一步包含在浸出之前，經由如壓碎、磨碎或研磨以粉碎該稀土金屬之來源。

【第25項】如請求項23或請求項24之方法，其中該方法進一步包含利用包含下列之方法製備該稀土金屬之酸性溶液：

將該稀土金屬來源溶於一第一礦酸中；

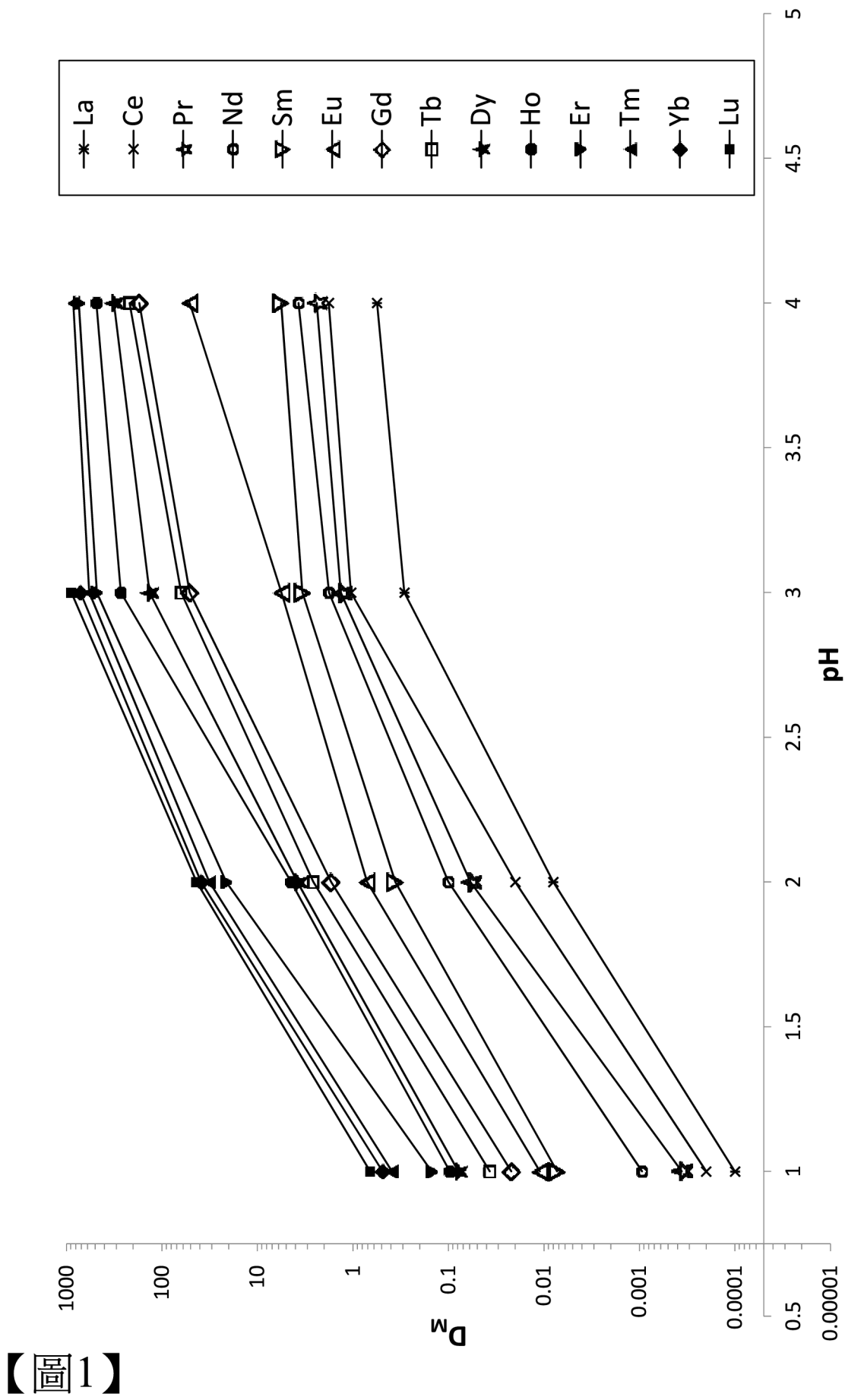
添加鹼，使該稀土金屬呈鹽之形式沉澱下來；

將該鹽轉換成氧化物；

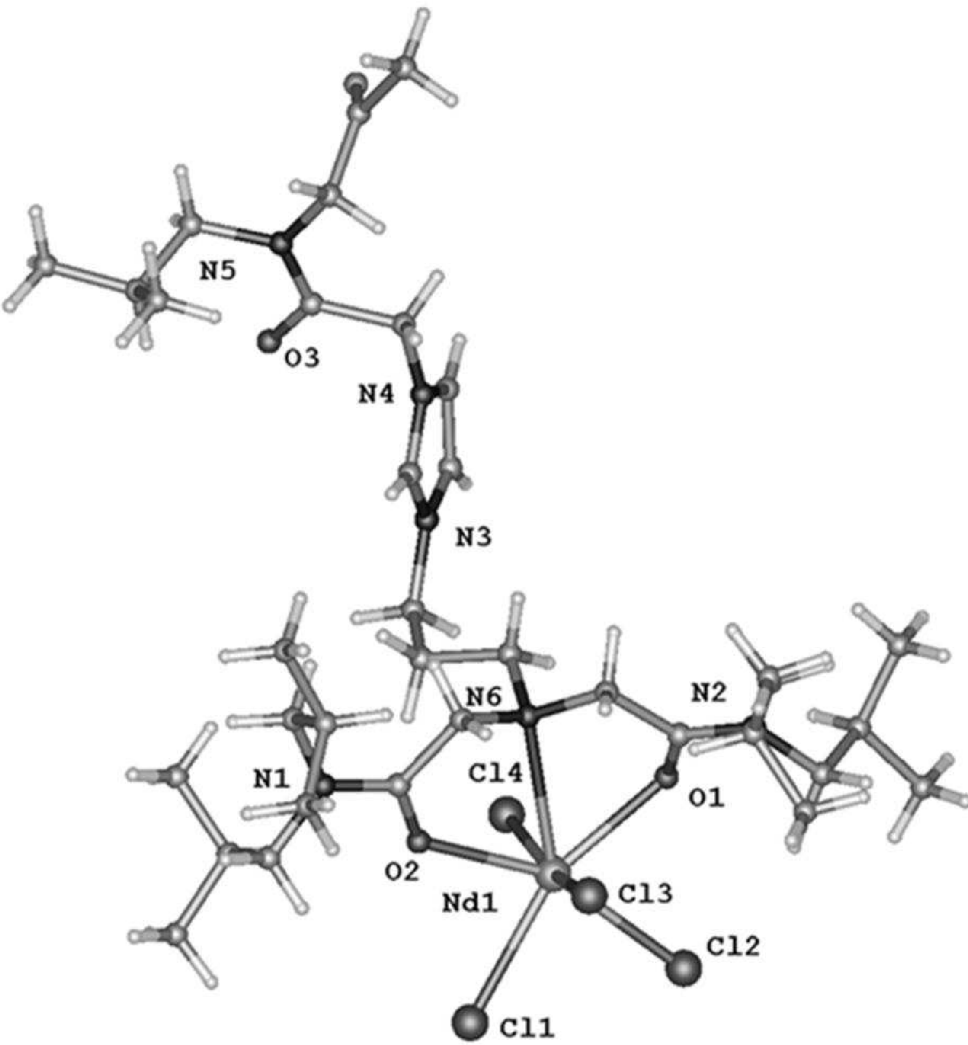
將該氧化物轉換成鹵鹽；及

將該鹵鹽溶於一第二礦酸中，以形成該包含稀土金屬之酸性溶液。

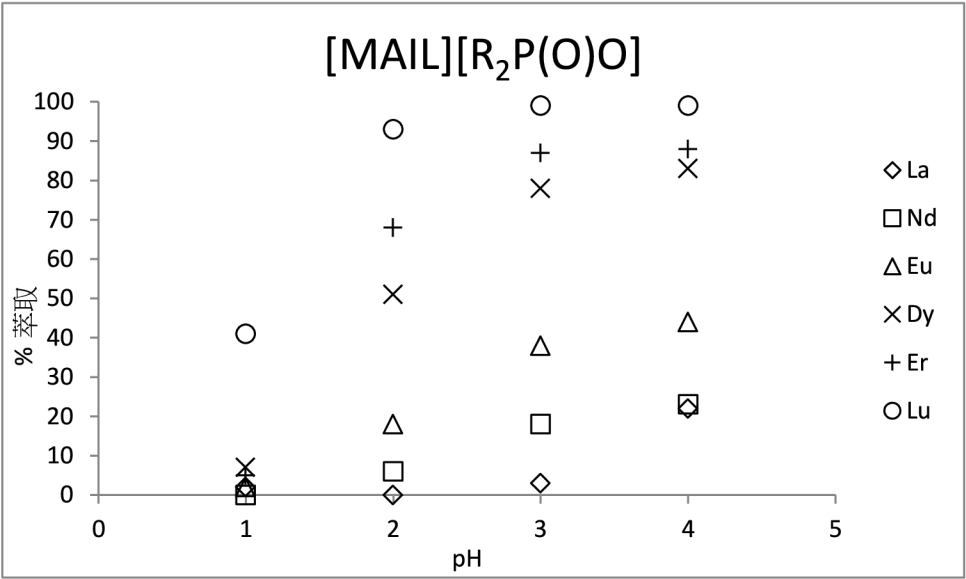
【發明圖式】



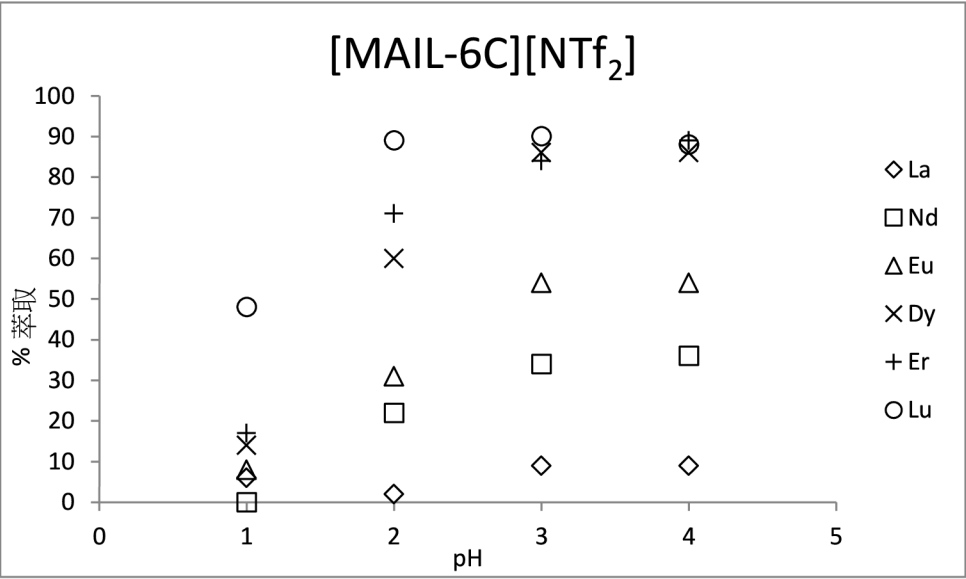
【圖1】



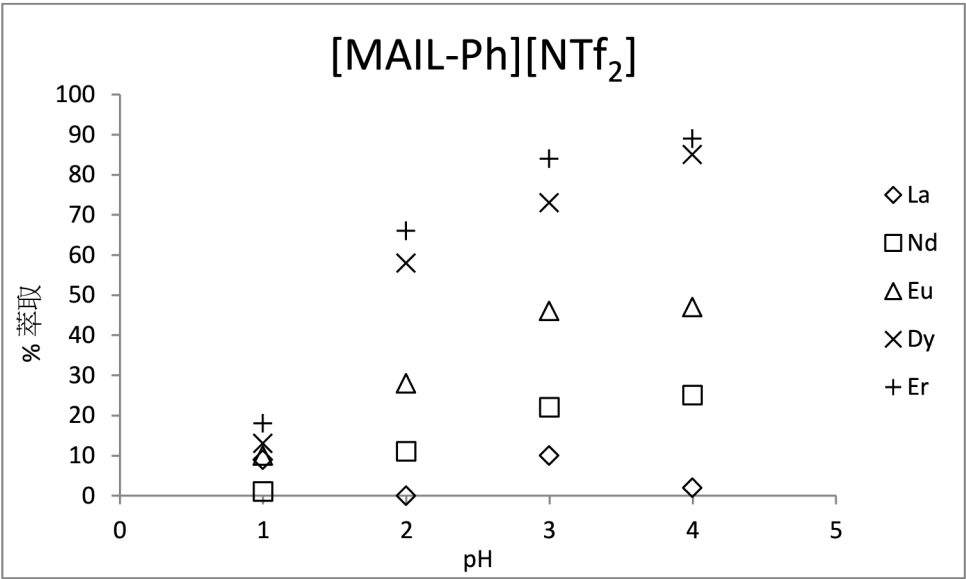
【圖2】



【圖3】



【圖4】



【圖5】